Mat. med. 1101 hb
Wittstein

ANLEITUNG

zur

Darstellung und Prüfung

CHEMISCHER UND PHARMACEUTISCHER

Präparate.

Ein auf eigene Erfahrungen gegründetes, insbesondere den Apothekern gewidmetes praktisches Hülfsbuch

von

Dr. G. C. Wittstein.

Dritte verbesserte und vermehrte Auflage.

München, 1857.

Joh. Palm's Hofbuchhandlung.

Staatsbibliothek München

255 = 99.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS
Bayerische Staatsbibliothek München

Vorwort
zur ersten Auflage.

Unter dem Titel „Praktische Erfahrungen im Gebiete der Chemie und Pharmacie" theilte ich schon vor mehreren Jahren zu verschiedenen Malen einige Resultate aus dem Kreise meiner täglichen Beschäftigungen im Repertorium für die Pharmacie mit. Die Beweggründe dazu lagen nicht ferne; es war kein eitles Verlangen nach schriftstellerischem Ruhme, sondern der Wunsch, dasjenige, was sich mir bei öfters wiederholter Darstellung eines Präparats in praktischer Beziehung ergeben hatte, und in Bezug auf das Gelingen und Nichtgelingen beachtungswerth erschien, gemeinnütziger zu machen. Mit Vergnügen nahm ich wahr, dass diese kleinen Notizen nicht ungünstig aufgenommen wurden; ich hätte nach und nach ihre Zahl noch ansehnlich vermehren können, allein die Idee, den Früchten meiner Erfahrungen eine eigene Schrift zu widmen, die als ein vollständigeres Ganze zu betrachten sey, hielt mich davon zurück. Die Zeit ist endlich gekommen, wo ich im Stande bin, dieselbe der Publicität zu übergeben.

Was die nachfolgenden Blätter enthalten, spricht ihr Titel klar und deutlich aus; ich wollte kein Lehrbuch der Pharmacie schreiben (denn wir leiden keinen Mangel daran), sondern nur das berücksichtigen, was man in solchen Werken häufig vergebens sucht, nämlich: eine kritische Beleuchtung der Darstellungsmethoden der Präparate, welche Methode die empfehlenswertheste ist, genaue Angabe der zu ihrer Ausführung nöthigen Handgriffe (von denen so oft der günstige Erfolg der Arbeit ab-

hängt), die Theorie der Darstellung und endlich die gründliche Prüfung auf Verunreinigungen und Verfälschungen. Manche Lücke musste in dieser Beziehung durch Anstellung von Versuchen ausgefüllt werden, und die Zahl der daraus hervorgegangenen neuen Thatsachen ist, wie man sich überzeugen wird, nicht klein. Alles Uebrige, als: Geschichte, Literatur, Eigenschaften, Anwendung (der Präparate) lag ausserhalb den Grenzen dieses Buches, und nur in seltenen Fällen fand ich Anlass, dieselben zu überschreiten.

Unter die Zahl der Präparate wurden nicht bloss solche aufgenommen, welche pharmaceutisches, sondern auch solche, welche rein chemisches oder technisches Interesse haben; von den erstern wird man, wie ich glaube, nicht leicht eines vermissen, welches in den Apotheken vorkommt und worüber der arbeitende Pharmaceut veranlasst wäre, sich Rath zu erholen. Uebrigens füge ich nochmals die Versicherung hinzu, dass sie alle ohne Ausnahme, und die allermeisten wiederholt von mir selbst dargestellt sind. Ich darf mir daher wohl, ohne unbescheiden zu seyn, ein Urtheil darüber aus meiner langjährigen Praxis zutrauen.

Die Anordnungsweise in diesem Buche betrachtete ich als Nebensache; und, um einerseits jeder Art von Systematik fern zu bleiben, andererseits aber eine bequeme Uebersicht zu gewähren, wählte ich die alphabetische. Dabei dienten mir zum nächsten Anhaltspunkte die lateinischen Namen der Präparate, welchen die gebräuchlichsten Synonyme und deutschen Benennungen hinzugefügt wurden. Zu noch grösserer Erleichterung des Aufsuchens folgt am Schlusse des Buches ein vollständiges lateinisches und deutsches Register.

München, im Juli 1844.

Der Verfasser.

Vorwort

zur zweiten Auflage.

Die bereits vor einem Jahre von Seite der Verlagshandlung an mich ergangene Aufforderung, eine zweite Auflage dieser Präparatenkunde vorzubereiten, gab mir die erfreuliche Versicherung, dass die erste Auflage, ungeachtet mannichfacher hindernder Einflüsse, innerhalb eines nicht sehr langen Zeitraums in den pharmaceutischen Laboratorien Eingang gefunden hat; legte mir aber auch zugleich die Verpflichtung auf, nicht allein die dem Werke hie und da noch anklebenden Mängel möglichst zu beseitigen, sondern auch mehrere andere, z. Th. neue Präparate nach sorgfältiger Prüfung ihrer Darstellungsmethoden einzuschalten. Dabei liess ich es mir nicht minder angelegen seyn, den Winken wohlwollender Recensenten die gebührende Rücksicht zu schenken. In der Anlage des Ganzen glaubte ich indessen, keine Aenderung eintreten lassen zu dürfen.

Möge nun diese zweite Auflage sich derselben nachsichtsvollen Beurtheilung und Aufnahme zu erfreuen haben, wie die erste!

München, im October 1850.

Der Verfasser.

Vorwort
zur dritten Auflage.

Nachdem sich das Bedürfniss einer neuen Auflage dieses Buchs wiederum herausgestellt, habe ich dasselbe, wie früher, nicht nur einer sorgfältigen Durchsicht unterworfen, sondern auch durch mehrere, wiederholt selbst bereitete Präparate vermehrt.

Ich hoffe daher, dass das Werk auch in diesem neuen Gewande meinen Fachgenossen nicht unwillkommen seyn werde.

München, im August 1856.

Der Verfasser.

Mischungsgewichte oder Aequivalente

der

einfachen Körper,

welche bei den Berechnungen zu Grunde gelegt worden sind.

Aluminium, Al	171	Nickel, Ni	370
Antimon, Sb	1612	Osmium, Os	1244
Arsen, As	938	Palladium, Pd	666
Baryum, Ba	856	Phosphor, P	400
Beryllium, Be	88	Platin, Pt	1232
Blei, Pb	1295	Quecksilber, Hg	1250
Bor, B	136	Rhodium, Rh	652
Brom, Br	1000	Ruthenium, Ru	651
Cadmium, Cd	700	Sauerstoff, O	100
Calcium, Ca	250	Schwefel, S	200
Cerium, Ce	590	Selen, Se	494
Chlor, Cl	443	Silber, Ag	1350
Chrom, Cr	334	Silicium, Si	267
Didym, D	600	Stickstoff, N	175
Eisen, Fe	350	Strontium, Sr	548
Fluor, F	240	Tantal, Ta	2300
Gold, Au	2462	Tellur, Te	802
Jod, J	1586	Thorium, Th	744
Iridium, Ir	1234	Titan, Ti	312
Kalium, K	490	Uran, U	750
Kobalt, Co	369	Vanadin, V	856
Kohlenstoff, C	75	Wasserstoff, H	12,5
Kupfer, Cu	396	Wismuth, Bi	1300
Lanthan, La	588	Wolfram W	1150
Lithium, Li	81	Yttrium, Y	402
Magnesium, Mg	150	Zink, Zn	407
Mangan, Mn	345	Zinn, Sn	725
Molybdän, Mo	576	Zirkonium, Zr	420
Natrium, Na	288		

Mischungsgewichte oder Aequivalente

der

einfachen Körper,

welche bei den Berechnungen zu Grunde gelegt worden sind.

Aluminium, Al	171	Nickel, Ni	370
Antimon, Sb	1613	Osmium, Os	1244
Arsen, As	938	Palladium, Pd	666
Baryum, Ba	856	Phosphor, P	400
Beryllium, Be	88	Platin, Pt	1233
Blei, Pb	1295	Quecksilber, Hg	1250
Bor, B	136	Rhodium, Rh	652
Brom, Br	1000	Ruthenium, Ru	651
Cadmium, Cd	700	Sauerstoff, O	100
Calcium, Ca	250	Schwefel, S	200
Cerium, Ce	590	Selen, Se	494
Chlor, Cl	443	Silber, Ag	1350
Chrom, Cr	334	Silicium, Si	267
Didym, D	600	Stickstoff, N	175
Eisen, Fe	350	Strontium, Sr	548
Fluor, F	240	Tantal, Ta	2300
Gold, Au	2462	Tellur, Te	802
Jod, J	1586	Thorium, Th	744
Iridium, Ir	1234	Titan, Ti	312
Kalium, K	490	Uran, U	750
Kobalt, Co	369	Vanadin, V	856
Kohlenstoff, C	75	Wasserstoff, H	12,5
Kupfer, Cu	396	Wismuth, Bi	1300
Lanthan, La	588	Wolfram W	1150
Lithium, Li	81	Yttrium, Y	402
Magnesium, Mg	150	Zink, Zn	407
Mangan, Mn	345	Zinn, Sn	725
Molybdän, Mo	576	Zirkonium, Zr	420
Natrium, Na	288		

Acetonum.

(Aceton, Essiggeist, Mesitalkohol, Mesityloxydhydrat.)

Formel: C_3H_3O oder $C_6H_5O + HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge Bleizucker schütte man in eine irdene (graphitene) Retorte, welche so geräumig ist, dass sie nur zur Hälfte davon angefüllt wird, lege dieselbe, von einem Ziegelstein unterstüzt, in einen Windofen, kitte an den Hals einen irdenen oder gläsernen Vorstoss luftdicht, und an diesen, mittelst Blase, in welche einige Nadelstiche gemacht sind, eine geräumige Vorlage. Hierauf erwärme man die Retorte *langsam* durch untergelegte Kohlen, und verstärke das Feuer erst dann allmählig bis zum Glühen derselben, wenn bereits ein Theil Flüssigkeit übergegangen ist. Während der Destillation muss die Vorlage gut abgekühlt werden. Sobald sich im Halse der Vorlage keine wässrigen Streifen mehr zeigen, lasse man den Apparat erkalten. Den Inhalt der Vorlage, welcher von 20 Th. Bleizucker ohngefähr 4—4½ Theile betragen wird, schüttle man zur Abstumpfung der freien Säure mit Kalkhydrat, und destillire in einer gläsernen Retorte so lange, bis zwei Drittheile der Flüssigkeit übergegangen sind. Diess Destillat ist der Liquor pyro-aceticus.

Um daraus das reine Aceton darzustellen, ziehe man die Flüssigkeit im Wasserbade über ihr halbes Gewicht geglühten salzsauren Kalk zur Hälfte ab, schüttle das Destillat in einer verschlossenen Flasche abermals mit der Hälfte seines Gewichts geglühetem salzsaurem Kalk, lasse absetzen, dekantire den leicht flüssigen Theil von dem mehr oder weniger feucht gewordenen salzsauren Kalke, und rectificire in einer ins Wasserbad gesetzten Retorte so weit, bis der Inhalt derselben aufhört zu kochen. Das Destillat bewahre man in einem verschlossenen Glase auf. 20 Theile Bleizucker liefern ohngefähr 1 Theil reines Aceton.

Statt des Bleizuckers kann man sich auch eines andern essigsauren Salzes, z. B. des essigsauren Kalks, bedienen, doch möchte jener in pecuniärer Hinsicht den Vorzug verdienen. Durch einen Zusatz von Aetzkalk zum Bleizucker, wie ihn Zeise vorschreibt, habe ich keine grössere Ausbeute erhalten, als aus dem Bleizucker allein.

Vorgang. Wenn Bleizucker ($Pb\,O + \overline{A} + 3\,H\,O$) einer langsam steigenden Erhitzung unterworfen wird, so schmilzt er zuerst zu einem farblosen Liquidum, verliert unter Schäumen sein Wasser nebst Spuren von Essigsäure, und trocknet zu einer weissen Masse ein, welche sich in Wasser wieder ziemlich vollständig zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auflöst, folglich wasserfreies neutrales essigsaures Bleioxyd ist. Bei weiterer Erhitzung geräth die weisse Masse wiederum in vollkommnen Fluss, stösst saure, aber weniger nach Essigsäure, sondern mehr eigenthümlich stechend (nach Aceton) riechende Dämpfe aus, färbt sich etwas grau, wird abermals trocken und hinterlässt einen grauweissen Rückstand, der von Wasser theilweise aufgenommen wird und eine alkalisch reagirende Auflösung giebt. Der Bleizucker zerfällt also, nach dem Verluste des Wassers, zunächst in ein basisches Salz und in freie Essigsäure, welche letztere aber durch die Einwirkung der hohen Temperatur augenblicklich dem grössten Theile nach in andere Produkte umgewandelt wird. Verstärkt man jetzt das Feuer bis beinahe zum Glühen, so entweicht auch der Rest der Essigsäure in zersetztem Zustande, ohne dass der Rückstand wieder zum Schmelzen kommt; letzterer färbt sich aber graugelb, und ist nun ein Gemenge von kohlensaurem Bleioxyd, reinem Bleioxyd und metallischem Blei, welches sich zum Theil am Boden in flüssiger Form ansammelt. Bei offnem Zutritt der Luft hingegen nimmt der anfangs graugelbe Rückstand nach und nach eine röthlichgelbe Farbe an und verwandelt sich vollständig in reines Bleioxyd.

Wenden wir dieses Verhalten des Bleizuckers in der Hitze auf die bei der Bereitung des Acetons sich darbietenden Erscheinungen an, so finden wir, dass zuerst fast bloss Wasser übergeht. Wegen des dabei statthabenden Schäumens muss die Feuerung anfangs sehr vorsichtig geleitet werden. Sodann kommen die Zersetzungsprodukte der Essigsäure, begleitet von einer kleinen Menge dieser Säure, welche der Zerlegung entgangen ist und sich als solche verflüchtigt. Jene sind vorzüglich Aceton, Kohlen-

säure, Wasser und ein brenzliches Oel. Das Aceton entsteht dadurch, dass die Essigsäure 1 Mischungs-Gewicht Kohlenstoff und 2 M.-G. Sauerstoff, d. i. 1 M.-G. Kohlensäure verliert.

1 M.-G. $C_4H_3O_3$ zerfällt in:
1 M.-G. C_3H_3O und 1 M.-G. CO_2.

Die Kohlensäure tritt zum Theil an Bleioxyd, zum Theil entweicht sie. Eine andere Portion Essigsäure zerfällt in brenzliches Oel — wesentlich Mesityloxyd $= C_6H_5O$ —, Wasser und Kohlensäure.

2 M.-G. $C_4H_3O_3$ bilden:
1 M.-G. C_6H_5O, 1 M.-G. HO und 2 M.-G. CO_2.

Endlich wirkt eine dritte Portion Essigsäure, vermöge ihres Kohlenstoffs, unter Bildung von Wasser und Kohlenoxyd reducirend auf eine gewisse Menge Bleioxyd, was sich folgendermaassen anschaulich machen lässt:

1 M.-G. $C_4H_3O_3$ und 4 M.-G. PbO bilden:
3 M.-G. HO, 4 M.-G. CO und 4 M.-G. Pb.

Wie beträchtlich diejenige Menge Essigsäure ist, welche nicht in Aceton und Kohlensäure, sondern theils in andere Produkte zerfällt, theils als solche entweicht, ergiebt sich aus folgender Betrachtung. 2370 Theile (1 M.-G.) krystallisirter Bleizucker enthalten 638 Theile wasserfreie Essigsäure, worin die Elemente von 363 Theilen Aceton und 275 Theilen Kohlensäure. 2370 Theile Bleizucker sollten daher, von allem Andern abgesehen, 363 Theile oder beinahe $^1/_6$ wasserfreies Aceton liefern; man bekommt aber in der That nur den dritten Theil dieser präsumirten Ausbeute oder $^1/_{18}$ bis $^1/_{20}$ vom Gewichte des Bleizuckers. $^2/_3$ der im Bleizucker vorhandenen Essigsäure gehen mithin verloren; der grösste Theil dieser zu Verlust gehenden Essigsäure entweicht indessen nicht als solche, sondern tritt in den oben bezeichneten Zersetzungsprodukten auf. Man bedarf daher auch verhältnissmässig nur wenig Kalk, um die saure Reaction des rohen Destillats abzustumpfen. Der dadurch entstandene essigsaure Kalk bleibt bei der Destillation, und, wenn nur $^2/_3$ der Flüssigkeit abgezogen werden, nebst einer Portion Wasser und brenzlichem Oel im Rückstande. Das jetzt neutrale Destillat ist der medicinisch gebräuchliche Liquor pyro-aceticus. Um ihm das noch anhängende Wasser und brenzliche Oel vollständig zu entziehen, wird er im Wasserbade über salzsauren Kalk abgezogen; wenn die Hälfte übergegangen ist, befindet sich noch alles Oel und alles Wasser

im Rückstande, die Destillation muss also in diesem Zeitpunkte beendigt werden, denn die Vorlage enthält bereits alles vorhandene Aceton. Die letzten Spuren Wasser werden durch nochmalige Behandlung mit salzsaurem Kalk und Rectification entfernt.

Prüfung. Das reine Aceton ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlich ätherischem, fast an Essigäther erinnerndem, entfernt brenzlichem Geruche, und stechendem, minzenähnlichem Geschmacke. Sein spec. Gew. ist = 0,80. Es kocht bei 55,6°C. Mit Wasser, Weingeist und Aether lässt es sich in allen Verhältnissen vermischen. Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. — Der Liquor pyro-aceticus hat einen Stich ins Gelbe, besitzt einen dem reinen Aceton ähnlichen, natürlich etwas schwächern und zugleich mehr brenzlichen Geruch und Geschmack, und ein spec. Gewicht von 0,90.

Acidum aceticum concentratum.

(Acetum concentratum. Concentrirte Essigsäure.)

Formel: $C_4H_3O_3 + xHO = \bar{A} + xHO$ *).

Bereitung. In eine mit Tubulus versehene Retorte, welche von den darin zu behandelnden Stoffen nur zur Hälfte angefüllt wird, schütte man durch den Tubulus 15 Theile zerriebenen Bleizucker, und hierauf ein zuvor erkaltetes Gemisch von 4 Theilen concentrirter (englischer) Schwefelsäure und 3 Theilen gemeinen Wassers. Die Mischung der Säure mit dem Wasser geschieht am besten in einem bleiernen Gefässe, denn dasselbe erlaubt die schnelle Vereinigung beider Flüssigkeiten, ohne dass ein Springen oder eine Verunreinigung für die Säure (wie es in Gusseisen leicht der Fall ist) zu befürchten wäre. Nachdem man die Retorte so lange behutsam geschwenkt hat, bis eine gleichförmige Mengung des Inhalts stattgefunden, setze man sie ins Sandbad, lege einen geräumigen Kolben vor,

*) xHO bedeutet hier, wie in allen spätern Formeln, wo es vorkommt, eine je nach dem Concentrationsgrade des Präparats verschiedene Quantität Wasser. Nach der hier gegebenen Vorschrift bereitet, würde die concentrirte Essigsäure etwa 10 HO enthalten.

in welchen der Retortenhals etwa bis zur Mitte des Bauches reicht, umgebe da, wo sich Retorte und Kolben berühren, den Hals der erstern mit einem Streifen weissen Papiers, damit theils der Kolben fester anschliesst, theils verhindert wird, dass Glas unmittelbar auf Glas liegt; umschütte nun die Retorte, unter welcher sich bereits eine $^1/_2$ Zoll hohe Schicht Sand befindet, so hoch mit Sand, dass derselbe das Niveau des Inhalts der Retorte erreicht, und gebe gelindes, nach und nach zu verstärkendes Kohlenfeuer. Sobald die Vorlage anfängt warm zu werden, leite man auf dieselbe einen ununterbrochenen Strahl kalten Wassers, bis die Destillation beendigt ist. Das Feuer wird so lange unterhalten, bis der Inhalt der Retorte trocken erscheint und an der Mündung des Retortenhalses keine Tropfen mehr sichtbar sind. Nach vollständigem Erkalten des Apparates wird der Inhalt der Vorlage in ein mit einem Glasstöpsel zu verschliessendes Gefäss ausgeleert. Die gewonnene Essigsäure beträgt 9 Theile.

Der Destillation über *freiem* Feuer, die in vielen andern Fällen sehr zu empfehlen ist, darf man sich bei der Darstellung der Essigsäure aus dem Bleizucker nicht bedienen, denn da es, um alle Säure zu gewinnen, besser ist, einen kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure zu nehmen, so würde dieser Ueberschuss zuletzt, nach Austreibung der Essigsäure, vermöge der stärkern Hitze, gleichfalls übergehen und das Destillat verunreinigen. Im Sandbade hingegen hat man diesen Uebelstand nicht zu befürchten, wenn die vorgeschriebene Menge Schwefelsäure nicht überschritten wird.

Beträgt die Menge des angewandten Bleizuckers nicht über 1 Pfund, so lässt sich der Rückstand in der Retorte durch Schütteln mit Wasser ziemlich leicht ablösen. Arbeitet man aber mit grössern Quantitäten, so ist diess schon schwieriger und langwierig, und in diesem Falle leistet ein Zusatz von schwefelsaurem Natron die besten Dienste. Man setzt nämlich vor der Destillation dem Bleizucker $^1/_{12}$ seines Gewichts zerfallenes Glaubersalz hinzu. Während sich nun letzteres in dem in die Retorte gegossenen Wasser auflöst, schwemmt es den unlöslichen Rückstand mit auf.

Sehr vortheilhaft lässt sich auch die Essigsäure aus dem eingetrockneten rohen essigsauren Natron (s. Natrium oxydat. acetic.) bereiten. Auf 5 Theile dieses Salzes wird ein Gemisch von 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser gegossen und die Destillation übrigens

wie oben angegeben ausgeführt. Die Ausbeute beträgt hier $8^1/_2$ Theile.

Vorgang. Der Bleizucker besteht aus 1 M.-G. Bleioxyd (PbO), 1 M.-G. Essigsäure ($C_4H_3O_3 = \bar{A}$) und 3 M.-G. Wasser (HO) $= PbO + \bar{A} + 3HO$ und hat die Zahl 2370; die conc. Schwefelsäure aus 1 M.-G. Schwefelsäure (SO_3) und 1 M.-G. Wasser (HO) $= SO_3 + HO$ und hat die Zahl 613. Kommen beide mit einander in Berührung, so verbindet sich die Schwefelsäure wegen näherer Verwandtschaft mit dem Bleioxyde zu einem weissen unlöslichen Salze, welches beim Erhitzen zurückbleibt, während die Essigsäure überdestillirt.

Um 1 M.-G. Bleizucker vollständig zu zerlegen, reicht gerade 1 M.-G. Schwefelsäure-Hydrat aus.

1 M.-G. $PbO + \bar{A} + 3HO$ und 1 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:

1 M.-G. $PbO + SO_3$, 1 M.-G. $\bar{A}$ und 4 M.-G. HO.

2370 Theile des erstern erfordern daher 613 Theile Säure, oder 15 Theile: 3,87 Theile. In obiger Bereitung ist aber desshalb etwas mehr, nämlich statt 3,87 Th. 4 Theile vorgeschrieben worden, weil die käufliche englische Schwefelsäure meistens etwas mehr als 1 M.-G. Wasser enthält und ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure bei gehöriger Vorsicht keinen Nachtheil herbeiführt, vielmehr die Gewissheit verschafft, dass der Bleizucker vollständig zerlegt wird.

Mit der Essigsäure geht zugleich alles Wasser, nämlich das des Bleizuckers, der Schwefelsäure und das zum Verdünnen der letztern gebrauchte, über. Dasselbe beträgt von 15 Th. Bleizucker 2,1 Th., von 4 Th. Schwefelsäure-Hydrat 0,7 Th., dazu die hinzugesetzten 3 Th. macht zusammen 5,8 Th. In 15 Th. Bleizucker sind enthalten 4 Th. Essigsäure; das gesammte Destillat müsste also, wenn jeder kleine Verlust zu vermeiden wäre, genau 9,8 Theile wiegen.

Das in der Retorte befindliche schwefelsaure Bleioxyd kann, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, als weisse Malerfarbe oder zu chromsaurem Bleioxyd (durch Digestion mit chromsaurem Kali) benutzt werden.

Um das essigsaure Natron bei der Hitze des Sandbades vollständig zu zerlegen, bedarf man auf 1 M.-G. desselben 2 M.-G. Schwefelsäure, damit sich alles Natron in zweifach-schwefelsaures verwandeln kann.

1 M.-G. NaO + $\bar{A}$ und 2 M.-G. SO_3 + HO bilden:
1 M.-G. NaO + 2 SO_3 + HO, 1 M.-G. $\bar{A}$ und 1 M.-G. HO.

1026 Theile eingetrocknetes (wasserfreies) essigsaures Natron bedürfen 1226 Th. conc. Schwefelsäure, oder 5 Th. des erstern 6 Th. Säure. Die der Schwefelsäure zugemischten 5 Th. Wasser entsprechen 9 M.-G., und da die Schwefelsäure auch 1 M.-G. Wasser an die Essigsäure abgiebt (während das andere M.-G. Wasser der 2 M.-G. Schwefelsäure bei dem zweifach-schwefelsauren Natron bleibt), so destillirt die Essigsäure mit 10 M.-G. Wasser über. Wegen der in dem rohen essigsauren Natron enthaltenen kleinen Menge extractiver Materie färbt sich gegen das Ende der Destillation, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf jene, der Inhalt der Retorte schwarz und es tritt ein wenig schweflige Säure auf, welche das Destillat verunreinigt. In diesem Falle schüttelt man das Destillat mit Braunstein (MnO_2), wodurch die schweflige Säure sogleich in Schwefelsäure und Unterschwefelsäure, welche an das entstandene Manganoxydul treten, umgewandelt wird.

2 M.-G. MnO_2 und 3 M.-G. SO_2 bilden:
1 M.-G. MnO + SO_3 und 1 M.-G. MnO + S_2O_5,

giesst vom überschüssigen Braunstein ab und rectificirt die Säure.

Das bei obiger Destillation in der Retorte gebliebene zweifach-schwefelsaure Natron löst sich, unter Zurücklassung der geschwärzten organischen Substanz, in Wasser farblos auf und kann durch Sättigen mit Kalk auf Glaubersalz benutzt werden.

Prüfung. Die reine Essigsäure ist farblos, besitzt einen rein und stark sauren, nicht brenzlichen Geruch und einen sehr sauren Geschmack. Nach der gegebenen Vorschrift bereitet, muss sie ein specifisches Gewicht von 1,045 besitzen und 2 Theile müssen 1 Theil trockenes kohlensaures Kali vollständig sättigen. Sie enthält in diesem Concentrationsgrade gegen 64 pC. oder 10 M.-G. Wasser. Beim Verdunsten darf kein Rückstand bleiben. Schwefelwasserstoff, salpetersaurer Baryt, salpetersaures Silber und Kaliumeisencyanür dürfen keine Veränderung in der Säure hervorbringen. Brenzliche Theile geben sich, ausser durch den Geruch, noch deutlicher dadurch zu erkennen, dass conc. Schwefelsäure eine solche Essigsäure sogleich dunkler färbt. Zucker in mehr oder weniger verändertem Zustande, eine seit einiger Zeit in käuflicher Essigsäure vorkommende Verunreinigung

(deren Quelle offenbar in der Verdünnung sehr starker Essigsäure mit Essig aus Stärkezucker liegt), erkennt man an dem beim Verdunsten bleibenden braungelben Sirup von süssbitterlichem (dem gebrannten Zucker ähnlichem) Geschmacke; auch liefert dergleichen Essigsäure durch Sättigen mit Alkalien und Verdunsten dunkelbraune bis schwarze Salze, welche Färbung von der zersetzenden Einwirkung der Alkalien auf den Zucker herrührt. — Entsteht durch Schwefelwasserstoff eine milchige Trübung, so zeigt diess schweflige Säure an, welche sich, in Folge partieller Zerlegung der Schwefelsäure, allemal bildet, wenn die zur Destillation verwendeten essigsauren Salze färbende Theile enthalten. (Die milchige Trübung wird dadurch veranlasst, dass der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs mit dem Sauerstoff der schwefligen Säure Wasser bildet, und der Schwefel aus beiden Verbindungen, mit etwas Schwefelwasserstoff verbunden, in der Form von Schwefelmilch sich ausscheidet. 1 M.-C. SO_2 und 2 M.-G. HS bilden 2 M.-G. HO und 3 S.) Ist die durch Schwefelwasserstoff bewirkte Trübung schwarz, so kann sie von Blei oder Kupfer herrühren (der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs tritt an den Sauerstoff des Blei- oder Kupferoxyds und bildet Wasser, und der Schwefel an das Blei oder Kupfer); bei Gegenwart von Blei erzeugt dann Schwefelsäure einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, bei Gegenwart von Kupfer überschüssiges Ammoniak eine blaue Färbung (Verbindung von Kupferoxyd mit Ammoniak). Bewirkt salpetersaurer Baryt einen weissen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag (schwefelsauren Baryt), so ist Schwefelsäure vorhanden. Durch salpetersaures Silber wird Salzsäure an dem weissen, käsigen, am Lichte violett werdenden und in Salpetersäure unlöslichen Niederschlage von Chlorsilber erkannt. (Hierbei tritt der Sauerstoff des Silberoxyds an den Wasserstoff der Salzsäure, das Silber an das Chlor, und die Salpetersäure wird frei). Kaliumeisencyanür zeigt durch einen braunrothen Niederschlag Kupfer, durch einen blauen Eisen an. Zur Erklärung dieser Erscheinungen müssen wir uns das Kupfer als essigsaures Kupferoxyd, das Eisen als essigsaures Eisenoxyd denken; das Kalium des in dem Kaliumeisencyanür enthaltenen Cyankaliums nimmt den Sauerstoff des Kupfer- oder Eisenoxyds auf und verbindet sich dann mit der Säure dieser Metallsalze zu essigsaurem Kali; das Cyan des Cyankaliums geht an das seines Sauerstoffs beraubte Kupfer oder Eisen, Kupfer oder Eisencyanid

bildend, welche letztere sich mit dem Eisencyanür des Kaliumeisencyanürs verbinden und als Kupfereisencyanür oder als Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) niederfallen. Um diese etwas verwickelten Processe anschaulicher zu machen, wollen wir die chemischen Formeln der in Conflict kommenden Salze und deren Produkte hinzufügen:

1 M.-G. $2\,KCy + FeCy$ und 2 M.-G. $CuO + \bar{A}$ bilden:
2 M.-G. $KO + \bar{A}$ und 1 M.-G. $2\,CuCy + FeCy$.

3 M.-G. $2\,KCy + FeCy$ und 2 M.-G. $Fe_2O_3 + \bar{A}_3$ bilden:
6 M.-G. $KO + \bar{A}$ und 1 M.-G. $3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3$.

Reinigung. Von den angeführten fremdartigen Stoffen lässt sich die Essigsäure leicht befreien. Sind es nicht flüchtige (Metalle, Zucker), so genügt eine Rectification in Glasgefässen; bei Gegenwart von Salz- und Schwefelsäure setzt man vor dem Rectificiren etwas Bleizucker oder essigsaures Natron, und ist auch schweflige Säure vorhanden, noch etwas Mangansuperoxyd hinzu. Letzteres dient nämlich dazu, die schweflige Säure in Unterschwefelsäure und Schwefelsäure zu verwandeln, indem es selbst zu Oxydul wird und an diese Säuren tritt. Der Bleizucker oder das Natronacetat bindet die freie Salz- und Schwefelsäure und giebt dafür seine Essigsäure ab. Brenzliche Theile entfernt man durch Schütteln der Säure mit frischgeglühter, gröblich zerstossener Holzkohle, Filtriren und Rectificiren des Filtrats. (Durch die Rectification werden, durch die Säure aus der Kohle etwa aufgenommene mineralische Materien beseitigt.)

Mit der Prüfung der conc. Essigsäure kommt die der verdünnten — des Essigs — wesentlich überein; letzterer darf also mit den genannten Reagentien keine Niederschläge hervorbringen. Jedoch ist hiebei noch Manches zu beachten. Ein guter Essig muss farblos oder nur schwach gelblich gefärbt und wenigstens so stark seyn, dass 2 Unzen desselben 1 Drachme kohlensaures Kali vollständig sättigen. Beim Verdunsten bleibt fast immer ein brauner extractartiger Rückstand, welcher theils von den zur Gährung angewandten Materialien, theils von den zur Bereitung und Aufbewahrung dienenden hölzernen Gefässen herrührt. Bringt Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag hervor, so kann diess auf einen Gehalt von Zinn deuten, namentlich im *destillirten* Essig, wenn derselbe aus einer Blase mit zinnernem Helm und Kühlrohr abgezogen ist. Der braune Niederschlag ist niedrigstes

Schwefelzinn $= SnS$ und bildet sich aus dem im Essig aufgelösten Zinnoxydul. Augenfälliger wird das Zinn durch eine Auflösung von Goldchlorid an dem sich bildenden purpurfarbenen Niederschlage (Goldpurpur) erkannt. Der Goldpurpur ist zinnsaures Goldoxydul und entsteht hier durch Einwirkung von 1 M.-G. Goldchlorid auf 2 M.-G. essigsaures Zinnoxydul und 1 M.-G. essigsaurem Zinnoxyd, unter gleichzeitiger Zersetzung von Wasser und Bildung von Salzsäure.

1 M.-G. $AuCl_3$, 2 M.-G. $SnO + \bar{A}$, 1 M.-G. $SnO_2 + 2\,\bar{A}$
und 3 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $AuO + 3\,SnO_2$, 4 M.-G. $\bar{A}$ und 3 M.-G. HCl.

Ganz besondere Rücksicht muss aber bei der Prüfung des Essigs auf *Verfälschungen* genommen werden, welche geschehen, um dem Essig eine künstliche Säure oder Schärfe zu ertheilen. Von den absichtlich zugesetzten Säuren sind, ihres billigen Preises wegen, die Schwefelsäure und Salzsäure beachtenswerth; unwahrscheinlich hingegen ist der Zusatz von Weinsteinsäure oder Salpetersäure, weil diese beiden bedeutend höher im Preise stehen. *Schwache* Trübungen des Essigs durch salpetersauren Baryt und salpetersaures Silber sind indessen keineswegs ein Beweis, dass derselbe absichtlich mit Schwefelsäure und Salzsäure versetzt ist, denn da das bei der Bereitung des Essigs verwendete Wasser fast niemals ein anderes als Brunnenwasser seyn wird und dieses stets Spuren salz- und schwefelsaurer Salze enthält, so müssen letztere auch mit in den Essig übergehen. Man könnte nun zwar aus einer *starken* Trübung durch die genannten beiden Reagentien auf eine Verfälschung mit Salz- oder Schwefelsäure schliessen; sicherer jedoch verfährt man auf folgende Weise:

4 Unzen Essig werden in einer Retorte mit angefügter Vorlage bis zur Trockne und dann noch so lange erhitzt, als etwas übergeht. War *freie* Schwefelsäure im Essig, so ist dieselbe durch die organische Substanz des Essigs zum Theil einer gewissen Menge Sauerstoffs beraubt und in schweflige Säure verwandelt; das Destillat wird also nach schwefliger Säure riechen, ausserdem aber auch Schwefelsäure enthalten und mit salpetersaurem Baryt eine starke weisse Trübung geben. Eine andere, noch bequemere Methode besteht darin, dass man 1 Unze Essig mit einigen Gran weissem Zucker versetzt und in ganz gelinder Wärme verdunstet; ist freie Schwefelsäure zugegen, so färbt sich der Rückstand, sobald er die Dicke eines Extracts bekommen hat,

kohlschwarz. Der Zucker wird nämlich in der Art zersetzt, dass sein Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser an die Schwefelsäure treten und sein Kohlenstoff frei ausgeschieden wird. — Um *freie* Salzsäure zu entdecken, prüft man das vom Essig zur Hälfte Abdestillirte mit salpetersaurem Silber; oder man giesst 4 Unzen Essig in einen Kolben, setzt $^1/_2$ Unze Mangansuperoxyd hinzu, verbindet den Kolben mit einer Gasleitungsröhre, deren anderes Ende in ein mit destillirtem, durch ein paar Tropfen Indigosolution gefärbtem, Wasser gefülltes Glas taucht, und bringt den Inhalt des Kolbens zum Kochen. Bei Gegenwart *freier* Salzsäure wird dieselbe durch den Sauerstoff des Mangansuperoxyds ihres Wasserstoffs beraubt, das dadurch freigewordene Chlor der Salzsäure tritt zur Hälfte an das reducirte Mangan und die andere Hälfte geht über. Sobald das Chlor mit dem Indigo in Berührung kommt, zerstört es denselben, das vorgeschlagene, damit gefärbte Wasser wird also entfärbt, aber durch ferner hinzutretendes Chlor nimmt es nach und nach eine gelbgrüne Farbe und den bekannten erstickenden Geruch des Chlorwassers an. Die Operation wird beendigt, wenn der Essig bis auf die Hälfte verdampft ist.

Endlich ist noch der Verfälschung des Essigs mit scharfen Pfanzentheilen, als spanischem Pfeffer, Bertramwurzeln, Kellerhalskörnern zu gedenken. Wird ein solcher Essig mit kohlensaurem Kali neutralisirt, so verschwindet wohl der saure Geschmack, aber der scharfe, von jenen Zusätzen herrührende nicht, sondern tritt vielmehr jetzt noch deutlicher hervor. Die Ausmittelung gewinnt an Sicherheit, wenn der Essig zuvor bis auf den vierten Theil verdunstet und dann erst gesättigt und gekostet wird.

Acidum aceticum crystallisatum.

(Acidum aceticum glaciale. Eisessig, Essigsäurehydrat.)

Formel: $C_4H_3O_3 + HO = \bar{A} + HO$.

Bereitung. 6 Theile Bleizucker werden in einem porcellanenen Mörser fein gerieben, das Pulver in eine flache porcellanene Schale oder auf einen Teller dünn ausgebreitet, und bei gelinder Wärme im Sandbade oder auf einem geheizten Stubenofen vollständig ausgetrocknet. Hierauf giebt man das Pulver in eine tubulirte, vorher gut ausgetrocknete Retorte, lutirt eine



gleichfalls ganz trockne Vorlage mit feuchter Blase, in welche man einen Nadelstich macht, an, schliesst den Tubulus der Retorte mit einem Korkstöpsel, durch welchen der untere Schenkel einer zweimal ins Knie gebogenen Trichterröhre geht (s. die beistehende Figur), erwärmt die Retorte ganz gelinde im Sandbade und giesst nun durch den Trichter in kleinen Portionen 8 Theile rauchende Schwefelsäure hinzu. Schon beim ersten Zusatz von Schwefelsäure entwickeln sich dicke weisse Dämpfe, welche langsam in die (kalt zu haltende) Vorlage übergehen. Sobald alle Säure eingegossen ist, befördert man die Reaction durch ganz schwaches Kohlenfeuer, und wenn die Entwicklung der weissen Dämpfe in der Retorte aufgehört hat, lässt man den Apparat erkalten. Zur vollständigen Reinigung des Präparats wird die trockne weisse krystallinische Masse in der Vorlage mit etwa dem vierten Theile ihres Gewichts feingepulvertem, scharf ausgetrocknetem Braunstein schnell verrieben, das Gemenge in die vorher gereinigte und getrocknete Retorte gebracht, und nach angefügter trockner Vorlage, im Sandbade so lange erwärmt, als noch weisse Dämpfe übergehen. Die Vorlage wird hierauf abgenommen, gelinde erwärmt, um ihren krystallinischen Inhalt zum Schmelzen zu bringen, die geschmolzene Masse in ein trocknes Glas gegossen und dieses mit einem Glasstöpsel wohl verschlossen.

Auch hier lässt sich das eingetrocknete rohe essigsaure Natron mit Vortheil benützen; auf 5 Theile desselben werden 6 Theile rauchende Schwefelsäure genommen, übrigens aber wie angegeben verfahren.

Vorgang. Dieser ist im Wesentlichen derselbe, wie bei der Bereitung der concentrirten Essigsäure. Um aber das einfache Hydrat der Essigsäure zu erhalten, muss der Bleizucker getrocknet, d. h. von seinem Krystallwasser befreit werden, denn die hinzukommende Schwefelsäure enthält schon das für die krystallinische Essigsäure nöthige Wasser, und eine grössere Menge Wasser würde keine krystallinische, sondern flüssige Essigsäure liefern. Aus diesem Grunde darf auch die gewöhnliche conc. Schwefelsäure, welche mehr als 1 M.-G. Wasser enthält, nicht genommen werden. Der Process lässt sich in folgender Formel ausdrücken:

1 M.-G. $PbO + \bar{A}$ und 1 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:

1 M.-G. $PbO + SO_3$ und 1 M.-G. $\bar{A} + HO$.

Auf 2370 Theilen (krystallisirtes) essigsaures Bleioxyd wären also 613 Theile Schwefelsäure hinreichend, allein, damit die Zersetzung leicht und vollständig geschieht, ist ein gewisser Flüssigkeitsgrad des Gemisches nothwendig, und dieser lässt sich nur durch einen bedeutend grössern Zusatz von Schwefsäure erreichen. Sowie die Säure zu dem Bleisatz kommt, entsteht eine beträchtliche Erhitzung, die leicht eine Sprengung der Retorte zur Folge haben könnte, wenn diese nicht zuvor etwas erwärmt und die Säure in kleinen Antheilen hinzugesetzt würde. Das doppelte Knie in der Trichterröhre dient, um einen Theil Schwefelsäure darin zurückzuhalten und dadurch den Dämpfen der Essigsäure den Austritt aus der Röhre zu versperren.

Das Destillat enthält stets schweflige Säure, auch wohl Spuren von Blei und Schwefelsäure. Letztere beide werden von den mit Heftigkeit sich entwickelnden Dämpfen mechanisch übergerissen; die schweflige Säure ist theils schon in der rauchenden Schwefelsäure vorhanden, theils aber entsteht sie durch Zersetzung eines Theils Schwefelsäure in schweflige Säure und Sauerstoff. Die Begierde der conc. Schwefelsäure, noch mehr Wasser aufzunehmen, ist nämlich so gross, dass sie dasselbe, wenn es nicht schon vorhanden ist, aus den Elementen des Wassers bildet. Hier muss also ein Theil Essigsäure diese Elemente des Wassers hergeben; sie wird dadurch zerlegt, ihr Kohlenstoff ausgeschieden, auf welchen nun gleichzeitig ein anderer Theil Schwefelsäure oxydirend einwirkt und Kohlensäure und schweflige Säure erzeugt. Daher ist auch der Rückstand in der Retorte nicht weiss, sondern von ausgeschiedener Kohle braungefärbt. — Um diese Verunreinigung zu entfernen, wird der Braunstein (Mangansuperoxyd $= MnO_2$) hinzugesetzt; er giebt Sauerstoff an die schweflige Säure ab, verwandelt sie in Unterschwefelsäure und Schwefelsäure, und diese treten an das neu erzeugte Manganoxydul (MnO). Bei der Rectification bleibt dann natürlich auch die schon in der Essigsäure vorhandene Schwefelsäure und das Blei zurück.

Bei Anwendung des rohen essigsauren Natrons tritt noch eine zweite Ursache der Bildung von schwefliger Säure hinzu, nämlich die extractive Materie desselben (s. den vorigen Artikel).

Prüfung. Das Essigsäure-Hydrat bildet eine farblose blättrig krystallinische Masse von sehr durchdringendem Geruch und saurem Geschmack, schmilzt zwischen + 13 u. 16° C. und bildet dann eine farblose Flüssigkeit von 1,063 spec. Gewicht. An der

Luft raucht es, was von dem Anziehen und der Verdichtung des Wasserdunstes in derselben herrührt, verliert nach und nach seine krystallinische Beschaffenheit und zerfliesst. Seine gewöhnlichen Verunreinigungen, Blei, Schwefelsäure und schweflige Säure werden ganz so, wie es bei der conc. Essigsäure angegeben ist, ermittelt.

Acidum arsenicicum.

(*Arsensäure, Arseniksäure.*)

Formel: $As\,O_5$.

Bereitung. 4 Theile arsenige Säure (weisser Arsenik) werden in einem eisernen Mörser zuerst gröblich zerstossen, darauf in einem porcellanenen Mörser unter Zusatz von ein wenig Alkohol (um das Stäuben zu verhüten) fein gerieben, das Pulver gelinde erwärmt, um den Alkohol wieder zu verdunsten, in eine tubulirte Retorte geschüttet und mit 12 Theilen Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht übergossen. Nachdem eine Vorlage angefügt ist, welche an den Hals der Retorte gut anschliesst, erhitzt man so lange im Sandbade, als noch etwas übergeht. Zur völligen Austreibung der Salpetersäure ist die Hitze des Sandbades hinreichend. Um die rückständige trockne Arsensäure herauszunehmen, muss die Retorte zerschlagen werden; will man aber diese nicht einbüssen, so übergiesse man ihren Inhalt mit 10 Theilen Wasser, erhitze in demselben Sandbade so lange, bis alles aufgelöst ist, giesse die Auflösung in eine porcellanene Schale und dampfe zur Trockne ab. Die Ausbeute beträgt beinahe 5 Theile.

Vorgang. Die arsenige Säure besteht aus 1 M.-G. Arsen (As) und 3 M.-G. Sauerstoff (O_3) $= As\,O_3$, die Salpetersäure aus 1 M.-G. (1 Doppelatom) Stickstoff (N) und 5 M.-G. Sauerstoff (O_5) $= N\,O_5$. 3 M.-G. arsenige Säure nehmen von 2 M.-G. Salpetersäure 6 M.-G. Sauerstoff auf und werden dadurch zu 3 M.-G. Arsensäure $= As\,O_5$, die Salpetersäure aber zu Stickoxydgas $= N\,O_2$. Letzteres würde als *farbloses* Gas entweichen, seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist aber so gross, dass es denselben der im Apparate befindlichen atmosphärischen Luft entzieht und

Untersalpetersäure = NO_4 (salpetersaure salpetrige Säure = NO_3 + NO_5) bildet, welche in gelbbraunen Dämpfen in die Vorlage übergeht und von dem gleichzeitig überdestillirenden Wasser der Salpetersäure aufgenommen wird.

3 M.-G. As O_3 und 2 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. As O_5, 2 M.-G. NO_2 und letztere mit
4 M.-G. O: 2 M.-G. NO_4.

Die stöchiometrisch erforderliche Menge Salpetersäure reicht aber zur vollständigen Oxydation der arsenigen Säure nicht aus, weil während der Einwirkung eines Theils ein anderer Theil durch die Hitze unzersetzt entweicht. Es muss daher ein Ueberschuss von der Salpetersäure genommen werden, und im obigen Verhältniss (4 Th. arsenige Säure und 12 Th. Salpetersäure mit 73% Wassergehalt) treffen auf 3 M.-G. As O_3 über 4 M.-G. NO_5. Das Destillat darf wegen eines möglichen Arsengehaltes zu keinem andern Zwecke verwendet werden.

Prüfung. Auf die vorhin beschriebene Weise dargestellt, bildet die Arsensäure eine schneeweisse schwammigporöse Masse. Sie muss sich in der Glühhitze vollständig verflüchtigen; dabei giebt sie erst 2 M.-G. Sauerstoff ab, und entweicht dann als arsenige Säure. 2 Theile Wasser müssen 1 Theil auflösen. Ein Rückhalt von Salpetersäure (wenn die Destillation zu früh unterbrochen wurde) wird an der Entfärbung eines Tropfens Indigosolution, welche man zu einer conc. Auflösung der Säure gesetzt hat, erkannt. Oder man bringt einige Körnchen der zu prüfenden Säure in eine enge unten geschlossene Proberöhre, fügt etwas Kupferfeile und Wasser hinzu und erhitzt gelinde; bei Gegenwart von Salpetersäure werden dann gelbbraune Dämpfe die Glasröhre anfüllen, welche daher rühren, dass das Kupfer durch die Salpetersäure oxydirt und letztere zu Stickstoffoxyd reducirt, aber sogleich wieder durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu Untersalpetersäure oxydirt wird. Das oxydirte Kupfer tritt dann an die Arsensäure.

6 M.-G. Cu, 2 M.-G. NO_5 und 3 M.-G. As O_5 bilden:
3 M.-C. $(CuO)_2$ + (As O_5) und 2 M.-G. NO_2,
und letztere mit 4 M.-G. O : 2 M.-G. NO_4.

Mit salpetersaurem Silberoxyd muss die Arsensäure einen braunrothen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd geben; spielt er ins Gelbe, so zeigt diess an, dass die Arsensäure nicht vollständig oxydirt ist, also noch arsenige Säure enthält.

Sicherer aber überzeugt man sich hiervon durch Schwefelwasserstoff, welches man in eine mit 50 Theilen Wasser bereitete und mit etwas Salzsäure versetzte Auflösung der fraglichen Arsensäure leitet. Im Falle arsenige Säure vorhanden ist, entsteht dann sogleich ein citronengelber Niederschlag von Auripigment ($As\ S_3$), indem der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs an den Sauerstoff der arsenigen Säure tretend, Wasser bildet und der Schwefel sich mit dem Arsen vereinigt. Die Auflösung muss desshalb verdünnt seyn, weil sich sonst auch die Arsensäure zersetzen und blassgelbes höchstes Schwefelarsen ($As\ S_5$) niederfallen würde; und der Zusatz von Salzsäure hat zum Zweck, die Abscheidung des Auripigments zu befördern.

Acidum benzoicum.

(*Flores Benzoës. Benzoësäure, Benzoëblumen.*)

Formel: $C_{14} H_5 O_3 + HO = \bar{B}z + HO$.

Bereitung. Diese Säure kann auf trockenem und nassem Wege aus dem Benzoëharze erhalten werden. Der nasse Weg liefert sie in reichlicherer Menge und in einer für die medicinische Anwendung hinreichenden Reinheit; wünscht man dagegen eine ganz weisse Säure zu haben, so kann diess nur auf Kosten der Ausbeute erzielt werden, und dann muss man sich des trockenen Weges bedienen.

a) *Auf trockenem Wege.* Gepulvertes Benzoëharz wird auf einer flachen irdenen Schale, welche mit einem erhöhten Rande versehen ist, in einer nicht über $^1/_2$ Zoll betragenden Höhe ausgebreitet, über den Rand der Schale ein Blatt weisses Löschpapier gedrehet oder noch besser geklebt, über das Ganze ein spitzwinkliger Kegel von geleimtem Packpapier, dessen Durchmesser etwas mehr beträgt, als der der Schale, gestürzt, und der so vorgerichtete Apparat auf einen über einem Ofen liegenden eisernen Ring oder besser eine eiserne Platte gestellt. Die Erhitzung geschieht durch schwaches Kohlenfeuer, welches erst später ein wenig verstärkt werden kann, in keinem Falle aber sehr stark seyn darf, weil sonst das Harz verkohlt wird und dessen Zersetzungsprodukte die sublimirende Benzoësäure verunreinigen. Von Zeit zu Zeit nimmt man den kegelförmigen Hut ab und bringt

dessen Inhalt, sowie die auf dem Löschpapier liegenden Krystalle mittelst eines Federbartes in ein bereit stehendes Gefäss. Findet sich auf dem Löschpapier und im Hute kein Sublimat mehr abgelagert, so wird die Operation beendigt. — Die gewonnene Säure beträgt $^1/_{16}$ bis $^1/_{12}$ vom Gewichte des angewandten Harzes.

b) *Auf nassem Wege.* 8 Theile gepulvertes Benzoëharz werden mit 2 Theilen Kalkhydrat vermischt, in einen Glaskolben geschüttet, so viel gemeines Wasser hinzugefügt, dass das Ganze einen dünnen Brei bildet (wozu 16 Theile Wasser hinreichen), der Kolben in ein Sandbad gesetzt und einer 24stündigen Digestion unter fleissigem Umschütteln und öfterer Erneuerung des verdampften Wassers unterworfen. Sollen mehrere Pfunde Harz auf einmal verarbeitet werden, so geschieht die Digestion zweckmässiger in einem kupfernen Kessel. Hierauf koche man den Brei nach Hinzufügung von 100 Theilen Wasser im kupfernen Kessel unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel so lange, bis etwa 30 Theile Wasser verdampft sind, filtrire noch heiss durch auf Leinwand ausgebreitetes weisses Löschpapier, koche den Rückstand abermals mit 50 Theilen Wasser, filtrire zu dem Vorigen, verdunste alles auf 32 Th., setze zu der klaren Lauge so lange Salzsäure unter beständigem Umrühren, als dadurch noch eine weisse Trübung erfolgt (von einer Säure, deren spec. Gew. 1,130 beträgt, sind 2 Theile hinreichend), und lasse 1—2 Tage an einem kühlen Orte ruhig stehen. Nach dieser Zeit wird man alles in einen dicken krystallinischen Brei verwandelt finden. Die ausgeschiedene Benzoësäure trennt man durch Leinwand von der Flüssigkeit, presst erstere gut aus, trocknet sie, kocht sie mit dem Zwanzigfachen ihres Gewichts Wasser einige Male auf, kolirt nach erfolgter Lösung durch Leinwand, und lässt abermals 1—2 Tage stehen. Hierauf wird die kryst. Masse durch Koliren und Pressen wie zuvor behandelt und getrocknet aufgehoben. Man erhält von 8 Theilen Harz auf diese Weise 1—$1^1/_2$ Theile Säure.

Gewöhnlich wird die Benzoësäure auf nassem Wege durch Behandeln des Harzes mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron bereitet; diess hat aber den Nachtheil, dass die Ausbeute bedeutend geringer ausfällt, weil das Harz in der Hitze zusammenschmilzt und dem Alkali den Zutritt zu den meisten Theilen versperrt. Der Kalk hingegen führt diesen Uebelstand nicht her-

bei, denn das Harz bleibt während des Kochens damit stets in Pulvergestalt.

Vorgang. Die Benzoësäure ist in dem Benzoëharze im freien Zustande vorhanden, wird daher wegen ihrer Flüchtigkeit beim Erhitzen des Harzes ausgetrieben; eine gewisse Portion geht aber dabei durch Zersetzung (auf Kosten anderer Bestandtheile des Harzes) verloren. Bei der Behandlung mit Kalk tritt die Säure einfach an den Kalk und bildet leicht löslichen benzoësauren Kalk, welcher durch die Salzsäure wiederum zerlegt wird, indem sich die Benzoësäure grösstentheils als ein feines krystallinisches Pulver ausscheidet und der neuentstandene salzsaure Kalk aufgelöst bleibt. Das nochmalige Auflösen der Säure in heissem Wasser hat zum Zweck, etwas Harz, welches sich beim Kochen der Benzoë mit dem Kalk aufgelöst hatte, abzuscheiden. — Die Muterlaugen, aus denen die Säure herauskrystallisirt ist, lohnen kaum des Abdampfens, werden daher weggegossen. Das von der Sublimation zurückgebliebene Harz kann noch zu Räucherspecies verbraucht werden, wenn es nicht zu stark erhitzt, d. h. nicht theilweise verkohlt ist.

Prüfung. Die sublimirte Säure bildet höchst lockere und leichte, weisse atlasglänzende Gruppen von Nadeln und Blättchen; die durch Auskochen bereitete erscheint in blassgelblichen Nadeln. Ihr Geruch erinnert an das Benzoëharz und rührt von Spuren anhängenden ätherischen Oeles her. In einem Platinlöffel erhitzt, schmilzt sie und verwandelt sich dann vollständig in einen weissen Dampf, der, eingeathmet, ein eigenthümliches Prickeln im Schlunde bewirkt. In Weingeist löst sie sich sehr leicht auf, in Wasser aber schwer, denn 1 Theil bedarf von kaltem 200, von kochendem 20 Theile. Die käufliche Säure kommt zuweilen verfälscht vor. Verflüchtigt sie sich vollständig, entwickelt sie aber beim Uebergiessen mit Kalilauge Ammoniak, so war Salmiak beigemengt; das Kali bildet nämlich mit der Chlorwasserstoffsäure Chlorkalium und Wasser, und der andere Bestandtheil des Salmiaks, das Ammoniak, wird frei. Bleibt beim Erhitzen ein Rückstand, so besteht derselbe aus fremdartigen Körpern, als Gyps, Boraxsäure oder irgend einem andern Salze, über dessen Natur dann die weitere Untersuchung Aufschluss geben muss. Ist der Rückstand kohlig, so kann er entweder von der Benzoësäure anhängendem Harze oder von beigemischten Salzen mit organischen Säuren herrühren. Besitzt das Präparat einen dem Pferdeschweiss

ähnlichen Geruch, so besteht es ganz oder zum Theil aus der der Benzoësäure ähnlichen, aber stickstoffhaltigen Säure, welche sich im Harne der Pflanzenfresser befindet und Hippursäure genannt wird. Reibt man eine solche Säure mit Kalk zusammen, und erhitzt das Gemenge in einer Glasröhre, so entwickelt sich Ammoniak, indem der Stickstoff mit einer Portion Wasserstoff zusammentritt. Tritt bei diesem Versuche kein Ammoniak auf, so enthält das Präparat zwar keine Hippursäure, aber doch eine aus letzterer erzeugte Benzoësäure, welcher der Schweissgeruch anhängen bleibt.

Acidum boracicum.

(Sal sedativus Hombergi. Boraxsäure, Borsäure.)

Formel: $BO_3 + 3HO$.

Bereitung. 4 Theile gepulverter Borax werden in 10 Theile in einem porcellanenen oder gläsernen Geschirr zum Kochen erhitztes Wasser geschüttet, nach erfolgter Auflösung die Flüssigkeit nöthigenfalls filtrirt, mit 3 Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gew. vermischt und zum Erkalten hingestellt. Die sogleich und noch mehr während des Erkaltens sich ausscheidenden schuppigen Krystalle werden nach Verlauf von 1 bis 2 Tagen in einem Trichter, dessen Abflussröhre mit einem Glasstöpsel locker verschlossen ist, gesammelt, nachdem die meiste anhängende Lauge abgetropft ist, zusammengedrückt, mit etwas destillirtem Wasser nachgewaschen und getrocknet. Hierauf löst man sie in der sechsfachen Menge reinen kochenden Wassers auf, lässt krystallisiren, sammelt sie wie vorhin in einem Trichter und trocknet sie. Die Ausbeute beträgt etwas über $1\frac{1}{2}$ Theile.

Wird der Borax, wie die meisten Vorschriften lauten, mit Schwefelsäure zerlegt, so behält die Borsäure einen Antheil Schwefelsäure, der sich weder durch Ausziehen mit Alkohol, noch durch Glühen entfernen lässt.

Vorgang. Der Borax besteht aus 1 M.-G. Natron (NaO), 2 M.-G. Borsäure (BO_3) und 10 M.-G. Wasser (HO) $= NaO + 2BO_3 + 10HO$; die Salzsäure aus 1 M.-G. (1 Doppelatom) Chlor (Cl) und 1 M.-G. Wasserstoff (H). Das Natrium vereinigt sich wegen näherer Verwandtschaft mit dem Chlor zu Chlornatrium, der Sauerstoff des Natrons mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser, und die Borsäure scheidet sich, als ein in Wasser schwer-

löslicher Körper, mit 3 M.-G. Wasser verbunden, grösstentheils aus. Um 1 M.-G. Borax zu zerlegen, reicht gerade 1 M.-G. Salzsäure hin:

1 M.-G. $NaO + 2BO_3 + 10HO$ und 1 M.-G. ClH bilden:
1 M.-G. $NaCl$, 2 M.-G. $BO_3 + 3HO$ und 5 M.-G. HO.

2385 Theile Borax erfordern daher 455 Theile wasserfreien Chlorwasserstoff oder 1750 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gew. (welche 26 Proc. Chlorwasserstoff enthält); mithin 4 Theile Borax beinahe 3 Theile einer solchen Salzsäure. Der kleine Ueberschuss der letztern ist von keinem Nachtheil, befördert vielmehr die vollständige Zerlegung des Borax und entweicht beim Trocknen der Borsäure vollständig. Das Umkrystallisiren des Präparats hat zum Zweck, einen geringen Rückhalt von Chlornatrium zu entfernen. Die Ausbeute von 4 Theilen Borax sollte eigentlich 2 Theile betragen; eine gewisse Portion geht aber in die Mutterlauge, die, wenn man im Kleinen arbeitet, weggegossen wird, arbeitet man aber pfundweise, durch Eindampfen noch einen Antheil Borsäure liefert.

Prüfung. Die Borsäure bildet weisse perlmutterglänzende, schuppige Krystalle, welche sich fettig anfühlen, keinen Geruch und einen sehr schwach sauren, etwas bitterlichen Geschmack besitzen. In der Hitze verliert sie das Wasser und schmilzt zu einem farblosen Glase, welches beim Erkalten durchsichtig bleibt. Die krystallisirte Säure muss sich in 25 Theilen Wasser und in 6 Theilen Alkohol von mittlerer Temperatur, dagegen schon in 3 Theilen kochendem Wasser vollständig auflösen. Die Auflösungen röthen das Lackmuspapier, färben aber das Curcumapapier, je nach dem Grade ihrer Concentration, mehr oder weniger rothbraun; die weingeistige brennt mit grüner Flamme. Ist die Säure nicht sorgfältig bereitet, so kann sie mit Chlornatrium verunreinigt seyn und giebt in diesem Falle mit salpetersaurem Silber einen weissen käsigen, am Lichte violett werdenden Niederschlag von Chorsilber, während zugleich salpetersaures Natron entsteht. Waren die zur Darstellung angewandten Materialien schwefelsäurehaltig, oder hatte man sich, statt der Salzsäure, der Schwefelsäure bedient, so enthält das Präparat stets Schwefelsäure und giebt dann mit salpetersaurem Baryt einen weissen unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Ist die Säure gelblich gefärbt (was z. B. beim Reinigen der rohen toskanischen leicht der Fall seyn kann), so rührt diess entweder von orga-

nischen Stoffen oder von Eisen her. Erstere geben sich kund, wenn die Säure, im Platinlöffel erhitzt, schwarz wird. Bei Gegenwart von Eisen scheidet sich beim Auflösen in heissem Wasser häufig schon braungelbes Eisenoxydhydrat aus, und die Auflösung giebt mit Galläpfeltinctur einen violetten oder blauen Niederschlag von gerbesaurem Eisenoxyduloxyd (der Basis unserer gewöhnlichen Schreibtinte).

Acidum butyricum.

(Buttersäure.)

Formel: $C_8H_7O_3 + HO = \bar{Bu} + HO$.

Bereitung. Man verfährt anfangs ebenso, wie in dem Artikel „Acidum lacticum" angegeben ist; d. h. man löst in 100 Theilen saurer Molken 5 Theile Milchzucker auf, und sättigt die Flüssigkeit alle 1—2 Tage mit krystallisirtem kohlensaurem Natron so lange, bis sie nach 4—5tägigem Stehen keine saure Reaktion mehr annimmt.

Nun bringe man das Gefäss mit seinem Inhalte in eine Temperatur von 40—50° C.; es erfolgt bald von selbst eine neue Reaktion, welche sich durch starkes Schäumen und Gasentwickeln zu erkennen giebt. Wenn dieselbe aufgehört hat, verdünne man mit so viel Wasser, dass das Ganze wiederum 100 Theile beträgt, sättige mit Schwefelsäure (von der ein Ueberschuss zu vermeiden ist), erhitze in einem kupfernen Kessel zum Kochen, kolire durch Leinwand, wasche den Inhalt des Seihetuchs einigemal mit heissem Wasser nach, verdunste sämmtliche Flüssigkeiten bis auf etwa 20 Theile, und giesse diese noch warm in eine tubulirte Retorte oder bei grössern Mengen in eine kupferne Destillirblase. Zu dem Inhalte der Retorte oder Destillirblase setze man eine dem Gewichte der verbrauchten Soda gleiche Menge concentrirte Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden ist, und destillire bis fast zur Trockne oder bis das Uebergehende nur mehr schwach sauer reagirt.

Das Destillat sättige man wieder mit kohlensaurem Natron, verdunste zur Trockne, löse das Salz in seinem gleichen Gewichte Wasser auf, giesse die Auflösung in eine Retorte, setze eine dem Gewichte des trocknen Salzes gleiche

Menge concentrirte Schwefelsäure hinzu und destillire so lange, bis der Inhalt der Retorte ruhig fliesst.

Das nunmehrige Destillat ist reine Buttersäure, aber noch mehr Wasser enthaltend, als zur Bildung des Säurehydrats erforderlich ist. Um daraus das letztere zu gewinnen, destillire man die Säure mit durch den Tubulus der Retorte eingesenktem Thermometer, wechsle die Vorlage, sobald die Temperatur auf 160° C. gestiegen, und fange das bei dieser Hitze Uebergehende als Einfach-Buttersäurehydrat auf. — Die Ausbeute an wässriger Buttersäure beträgt etwa so viel, als man Milchzucker in Arbeit genommen hatte.

Vorgang. Nach der in dem Artikel „Acidum lacticum" gegebenen ausführlichen Erklärung verwandelt sich beim Stehen der Lösung des Milchzuckers in den sauren Molken nach und nach aller Milchzucker in Milchsäure, welche an das Natron tritt. Wird aber hierauf das Ganze stärker erwärmt, so erfolgt eine neue Metamorphose; das milchsaure Natron zerfällt, indem es 1 M.-G. Wasser aufnimmt, unter Entwicklung von Kohlensäure- und Wasserstoffgas in kohlensaures Natron und buttersaures Natron.

2 M.-G. $NaO + C_6H_5O_5$ und 1 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $NaO + CO_2$, 1 M.-G. $NaO + C_8H_7O_3$, 3 M.-G. CO_2
und 4 M.-G. H.

Durch den nachherigen Zusatz von Schwefelsäure wird das kohlensaure Natron wieder abgestumpft; man muss aber einen Ueberschuss der Säure vermeiden, weil sonst auch Buttersäure entweichen würde. Beim Koliren bleibt die käsige Materie grösstentheils auf dem Seihetuche, und beim Destilliren der eingeengten Salzlauge mit Schwefelsäure geht die Buttersäure über, während der Destillirapparat nun saures schwefelsaures Natron nebst dem Reste der fixen Materien der Molken enthält.

Die so erhaltene Buttersäure ist aber noch sehr mit Wasser verdünnt; sie wird daher wieder mit Soda gesättigt, und das in wenig Wasser gelöste Natronsalz mit concentrirter Schwefelsäure destillirt.

Um das einfache Hydrat der Säure zu bekommen — was aber zum Zweck der Anwendung der Buttersäure zu Butteräther so wie zu einer Auflösung des letztern in Alkohol (der sogenannten Ananas-Essenz) gar nicht erforderlich ist — wird die Säure für sich destillirt. Dabei geht zuerst eine wässrigere Säure und erst bei 160° das einfache Hydrat rein über.

Eigenschaften. Die Buttersäure ist eine farblose, nach ranziger Butter und Essigsäure riechende, stechend sauer, hintennach süsslich schmeckende Flüssigkeit. Das einfache Hydrat hat eine dünne ölige Consistenz, ein spec. Gew. von 0,967, siedet bei 160° und mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse. Vermischt man sie mit ihrem gleichen Gewichte Alkohol von 90% und ihrem halben Gewichte concentrirter Schwefelsäure, und destillirt das Gemisch, so erhält man als Destillat den Butteräther $= C_4H_5O + C_8H_7O_3$, eine höchst angenehm rumartig riechende Verbindung, welche noch mit 8 Theilen Alkohol versetzt, die sogenannte Ananas-Essenz liefert.

Acidum carbazoticum.

(Acidum amarum. Kohlenstickstoffsäure, Bittersäure, Welter's Bitter, Pikrinsalpetersäure.)

Formel: $C_{12}H_2N_3O_{13} + HO$.

Bereitung. 16 Theile Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht werden in einen Glaskolben, welcher wenigstens doppelt so viel fassen kann, gegeben und nach und nach 1 Theil zerriebener Indigo unter fleissigem Umschütteln eingetragen. Sobald das Schäumen und die Entwicklung von braungelben Dämpfen grösstentheils nachgelassen hat, setze man den Kolben auf einem eisernen Ringe über ein mässiges Kohlenfeuer, und füge, wenn keine gelben Dämpfe mehr entweichen, noch so lange Salpetersäure durch einen langhalsigen Trichter in kleinen Portionen hinzu, als nach einem neuen Zusatze gelbe Dämpfe aus dem Gemisch emporsteigen. Man wird bis zu diesem Zeitpunkte noch 6 Theile Säure bedürfen. Nun giesse man die dunkelgelbe trübe Flüssigkeit in eine geräumige porcellanene Schale, verdunste sie zur Entfernung des grössten Theils der noch beigemischten Salpetersäure bis etwa auf 1 Theil Rückstand, füge zu diesem 16 Theile heisses Wasser, filtrire die Auflösung von dem ausgeschiedenen Harze ab und befördere sie zur Krystallisation. Sämmtliche erhaltene Krystalle werden noch einmal umkrystallisirt und sind dann hinreichend rein. Man erhält nicht mehr als etwa den sechsten Theil vom Gewichte des angewandten Indigos Bittersäure.

In der harzigen Materie, welche sich hierbei bildet, ist noch

ein wenig Säure eingeschlossen, allein es lohnt nicht der Mühe, dieselbe (durch Sättigen mit Kali und Abscheiden aus dem Kalisalze mittelst Salzsäure) zu gewinnen. Dasselbe gilt von der letzten Mutterlauge.

Vorgang. Der Indigo (d. h. das reine Indigblau, wie es sich in dem käuflichen Indigo gewöhnlich nur zu 50 Proc. oder in noch geringerer Menge befindet) besteht aus $C_{16}H_5NO_2$, die Salpetersäure aus NO_5. Bei der gegenseitigen Einwirkung beider verliert die Salpetersäure 3 M.-G. Sauerstoff und wird zu Stickstoffoxydgas, welches bei Berührung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft wiederum zu Untersalpetersäure (NO_4) wird und daher in braungelben Dämpfen entweicht. Würden jene freigewordenen 3 M.-G. Sauerstoff *direkt* die Bildung der Bittersäure aus dem Indigo veranlassen, so könnte man annehmen, dass aus 3 M.-G. Indigo und 3 M.-G. Salpetersäure 1 M.-G. Bittersäure entstünde; allein es entsteht hier die Frage, was aus den übrigen ausser Verbindung getretenen Elementen wird, denn von

3 M.-G. $C_{16}H_5NO_2$ und 3 M.-G. NO_5 bleiben nach Abzug von 1 M.-G. $C_{12}H_2N_3O_{13}$ (und 3 M.-G. NO_2, welche entweichen) übrig 36 C, 13 H und 2 O, über deren Schicksal bis jetzt kein genügender Aufschluss gegeben werden kann. So viel nur ist gewiss, dass sich bei der anfänglichen Einwirkung der Salpetersäure auf den Indigo andere Produkte, unter denen besonders ein orangerother krystallinischer Körper (Isatin $= C_{16}H_5NO_4$) und eine weisse krystallinische Säure (Indigosäure $= C_{14}H_4NO_9 + HO$) zu bemerken, bilden, und aus diesen erst als Endresultat der Reaction die Bittersäure nebst dem harzigen Körper hervorgehen. Aber auch Oxalsäure tritt auf, und grosse Mengen dieser Säure bilden sich, wenn man auf die bereits entstandene Bittersäure conc. Salpetersäure anhaltend einwirken lässt, woraus folgt, dass die Bittersäure sich gegen Salpetersäure nicht indifferent verhält.

Prüfung. Die Bittersäure krystallisirt in goldgelben glänzenden Blättchen, welche sich in Wasser (in kaltem etwas schwer), Weingeist und Aether auflösen; die Auflösungen röthen das Lackmuspapier und schmecken sehr bitter. In einem Platinlöffel erhitzt, schmilzt sie und verflüchtigt sich vollständig. Löst sie sich im Wasser nicht klar auf, so hängt ihr noch harzige Materie an. Mit nicht zu verdünnten Auflösungen der Kalisalze muss sie einen gelben krystallinischen Niederschlag von bittersaurem Kali

liefern. Etwa noch anhängende Salpetersäure erkennt man durch Zusatz von Indigosolution, wenn diese ihre blaue Farbe verliert.

Acidum chromicum.

(Chromsäure.)

Formel: CrO_3.

Bereitung. 4 Theile doppeltchromsaures Kali löse man in einem gläsernen Cylinder in 26 Theilen warmen Wassers auf und setze dieser Auflösung sogleich unter beständigem Umrühren das Anderthalbfache ihres Volumens — etwa 90 Theile — concentrirte Schwefelsäure hinzu. Schon wenn die letzten Antheile Schwefelsäure hinzugefügt werden, fängt die Flüssigkeit an, sich zu trüben; man lässt sie 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen und findet nach dieser Zeit die Chromsäure in Form eines cinnoberrothen krystallinischen Pulvers am Boden des Cylinders angesammelt. Die überstehende saure Lauge wird nun abgegossen, das rothe Pulver auf einem Ziegelstein ausgebreitet, und, nachdem dieser alle anhängende Feuchtigkeit eingesogen hat, in einem gut zu verschliessenden Glase aufbewahrt. Auf Papier darf nämlich die Säure nicht getrocknet werden, weil sie, gleich der conc. Schwefelsäure, dasselbe verkohlt. — Die Ausbeute beträgt beinahe 3 Theile.

So dargestellt, enthält die Chromsäure noch geringe Spuren von Schwefelsäure, auch wohl ein wenig Kali, ist aber zu den meisten Zwecken hinreichend rein. Will man sie indessen vollkommen rein haben, so muss sie in ihrem doppelten Gewichte Wasser aufgelöst und durch Abdampfen abermals krystallisirt werden, erscheint dann aber nicht wieder so schön roth wie das erste Mal und giebt natürlich auch eine geringere Ausbeute.

Vorgang. Das doppeltchromsaure Kali hat die Formel $KO + 2 CrO_3$. Durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure wird dasselbe zerlegt, das Kali bildet mit 2 M.-G. Schwefelsäure doppeltschwefelsaures Kali und die Chromsäure tritt frei auf.

1 M.-G. $KO + 2 CrO_3$ und 2 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. $(KO + SO_3, SO_3 + HO)$, 2 M.-G. CrO_3 und 1 M.-G. HO.

1858 Theile doppeltchromsaures Kali bedürfen also eigentlich nur 1226 Theile conc. Schwefelsäure zu ihrer vollständigen

Zerlegung, und das oben angewandte bedeutende Uebergewicht der letztern dient bloss dazu, die Chromsäure zu fällen.

Die saure, braungelbe Mutterlauge enthält noch einen kleinen Antheil Chromsäure, und lässt sich, wenn man ökonomisch seyn will, auf Chromoxyd und schwefelsaures Kali benutzen. Zu diesem Endzweck erwärmt man sie nach Zusatz von etwas Chlorkalium in einem Glaskolben im Sandbade, bis ihre gelbe Farbe in Grün übergegangen ist, verdünnt dann mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Kali, wodurch alles Chromoxyd in blaugrünen Flocken präcipitirt und, wenn man einen Ueberschuss des Alkalis vermeidet, vollständig erhalten wird. Das Chromoxyd ist nämlich dadurch entstanden, dass die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Chlorkalium gebildete Chlorwasserstoffsäure ihren Wasserstoff an einen Theil Sauerstoff der Chromsäure abgegeben hat, wodurch Chlor (welches entweicht), Wasser und Chromoxyd entstanden sind, von denen letzteres an die Schwefelsäure tritt. Der hier vorgehende Process lässt sich folgendermaassen versinnlichen:

2 M.-G. CrO_3 und 3 M.-G. ClH bilden:

1 M.-G. Cr_2O_3, 3 M.-G. HO und 3 M.-G. Cl.

Auch könnte die mit Chlorkalium behandelte Mutterlauge zu andern Zwecken, z. B. zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff benutzt werden.

Prüfung. Die Chromsäure bildet cinnoberrothe Nadeln, welche mitunter ziemlich lang erhalten werden, keinen Geruch, aber einen sehr scharf sauern und zusammenziehenden Geschmack besitzen. In Wasser sowie in Weingeist muss sie sich sehr leicht und vollständig auflösen; an der Luft zieht sie nach und nach Feuchtigkeit an und zerfliesst. Verunreinigt kann sie seyn mit Kali und mit Schwefelsäure. Um beide zu entdecken, kocht man die Chromsäure nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure so lange, bis die dunkelgelbe Farbe sich vollständig in eine grüne verwandelt hat, d. h. bis die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt worden ist. In dieser grünen Lösung zeigt salpetersaurer Baryt durch einen weissen Niederschlag die Schwefelsäure, und, nachdem sie concentrirt ist, Weinsteinsäure durch einen weissen krystallinischen Niederschlag von Weinstein das Kali an. Würde die Chromsäure nicht zuvor zerstört werden, so liesse sich wohl das Kali mit Sicherheit erkennen, weniger leicht aber die Schwefelsäure, denn jene wird durch Baryt gleichfalls präcipitirt, und der Niederschlag

müsste dann doch mit Salzsäure behandelt werden, um den chromsauren Baryt wieder aufzulösen.

Acidum formicicum.

(Ameisensäure.)

Formel: $C_2HO_3 + xHO = \bar{F} + xHO$.

Bereitung. 3 Theile weisser Zucker werden in 6 Theilen Wasser aufgelöst, die Auflösung in eine kupferne Destillirblase gegossen, welche wenigstens fünfzehnmal geräumiger ist, als das Volumen sämmtlicher anzuwendender Materialien beträgt, darauf 9 Theile feingestossener Braunstein zugesetzt, das Gemenge durch untergelegtes Kohlenfeuer auf etwa 60° C. erwärmt, und eine Mischung von 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 9 Theilen Wasser in kleinen Antheilen (wegen des stattfindenden starken Schäumens der Masse) hinzugefügt. Es ist gut, wenn die Destillirblase mit einem Tubus versehen ist, damit man, sobald sich aus derselben ein stechender Geruch nach Ameisen entwickelt, den Helm aufsetzen und verkleben und die noch rückständige Säure nachgiessen kann. Sobald alles beisammen ist, verstärkt man das Feuer und destillirt bis zur Trockne. Das milchige Destillat, auf welchem eine dünne Schicht eines braungelben ätherischen Oeles schwimmt, wird mit krystallisirtem kohlensaurem Natron gesättigt, wovon man gegen 2 Theile gebraucht, filtrirt und zur Trockne abgedampft. Man erhält gegen 2 Theile trocknes ameisensaures Natron von gelber Farbe, aus welchem nun die reine Säure mittelst Schwefelsäure dargestellt wird.

Das Verhältniss zwischen ameisensaurem Natron und conc. Schwefelsäure ist: 1 M.-G. oder 1 Theil (14 Th.) des erstern und 2 M.-G. oder $1^3/_7$ Th. (20 Th.) der letztern. Das Salz wird in eine tubulirte Retorte, die geräumig genug ist, um überhaupt kaum zur Hälfte angefüllt zu werden, geschüttet, dann die vorher mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, und nach angebrachter Vorlage so lange aus dem Sandbade destillirt, bis der nach und nach schwärzlich gewordene Rückstand anfängt, sich stark aufzublähen. 2 Theile ameisensaures Natron liefern 4 Th. Ameisensäure von 1,074 spec. Gewicht.

Statt des Zuckers kann man sich mit demselben Erfolge des Stärkmehles bedienen; auch statt des kohlensauren Natrons, zum Behufe der Sättigung, des kohlensauren Kalks. Auf 1 Theil trockenen ameisensauren Kalk bedarf man dann nur $^3/_4$ Theile conc. Schwefelsäure oder gleiche Mischungsgewichte.

Vorgang. Der weisse (aus Zuckerrohr oder Runkelrüben bereitete) Zucker besteht aus $C_{12}H_{11}O_{11} = C_{12}H_{10}O_{10} + HO$; der Braunstein ist, abgesehen von den ihn stets begleitenden Verunreinigungen, als Eisenoxyd, kohlens. Kalk u. s. w. — wesentlich Mangansuperoxyd, welches aus 1 M.-G. Mangan (Mn) und 2 M.-G. Sauerstoff (O_2) $= MnO_2$ oder 1 M.-G. Manganoxydul (MnO) und 1 M.-G. Sauerstoff $= MnO + O$ besteht. Beim Zutritt von Schwefelsäure bemächtigt sich dieselbe des Manganoxyduls, der dadurch freigewordene Sauerstoff des Superoxyds wirkt oxydirend auf den Zucker und bildet mit demselben lauter flüchtige Produkte, nämlich: Kohlensäure $= CO_2$, Ameisensäure $= C_2HO_3$, ein äth. Oel $= C_5H_2O_2$, und Wasser $= HO$. Ueber die relativen Quantitäten der aus einer bestimmten Menge Zuckers entstehenden flüchtigen Verbindungen sind bis jetzt keine Untersuchungen angestellt. Ein genaues stöchiometrisches Bild des Processes lässt sich daher noch nicht geben. Bei Anwendung des Stärkmehls ($C_{12}H_{10}O_{10}$) geht ganz derselbe Process vor.

Das im Destillir-Apparat zurückbleibende schwefelsaure Manganoxydul wird, wenn man es benutzen will, durch gelindes Glühen in einem hessischen Schmelztiegel (um die anhängenden organischen Stoffe zu zerstören und das Eisen unlöslich zu machen), Auflösen, Filtriren und Krystallisiren gereinigt.

Die Gewinnung der Ameisensäure aus dem Natron- oder Kalksalze durch Schwefelsäure beruht auf der stärkern Verwandtschaft letzterer zu jenen Basen, welche resp. als saures schwefelsaures Natron und neutraler schwefelsaurer Kalk zurückbleiben. Unverdünnt darf dabei die Schwefelsäure nicht angewandt werden, weil sich sonst die Ameisensäure zersetzt in Kohlenoxydgas und Wasser. Aus 1 M.-G. C_2HO_3 entstehen nämlich $2CO$ und HO.

Prüfung. Die reine Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von scharfem, stechendem, der Essigsäure etwas ähnlichem Geruche und saurem Geschmacke. Mit Wasser, Weingeist und Aether muss sie sich in allen Verhältnissen ohne Trübung mischen lassen. Die Säure von 1,074 spec. Gew. enthält gegen 79 pCt.

oder 15 M.-G. Wasser. Um eine Verunreinigung derselben mit **Essigsäure**, welche bei obiger Darstellungsmethode häufig als Nebenprodukt auftritt, zu entdecken, wird eine mit Wasser verdünnte Probe mit überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht, und wenn kein Aufbrausen mehr stattfindet, filtrirt. Giebt das Filtrat auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine schwarze Trübung, und hinterlässt ein anderer Theil desselben beim gelinden Verdunsten weisse federartige oder blättrige Krystalle, so ist die Gegenwart der Essigsäure erwiesen. Die Ameisensäure entzieht nämlich dem Quecksilberoxyde Sauerstoff und reducirt dasselbe zunächst zu Oxydul, von welchem sich die etwa vorhandene Essigsäure ihr nöthiges Quantum aneignet und damit auflösliches (in der Kälte schwerlösliches) essigsaures Quecksilberoxydul ($Hg_2O + \bar{A}$) bildet. Der übrige Theil Oxydul wird aber, selbst bei Ueberschuss von Oxyd, durch die Ameisensäure, unter Entwicklung von Kohlensäure, vollständig zu Metall reducirt:

2 M.-G. HgO und 1 M.-G. C_2HO_3 bilden:
2 M.-G. CO_2, 1 M.-G. HO und 2 Hg,

während das entstandene essigsaure Quecksilberoxydul unverändert aufgelöst bleibt. Letzteres ist an seiner Krystallform und daran, dass es durch Schwefelwasserstoff in freie Essigsäure und einfach Schwefelquecksilber verwandelt wird:

1 M.-G. $Hg_2O + \bar{A}$ und 1 M.-G. SH bilden:
1 M.-G. Hg_2S, HO, $\bar{A}$,

leicht zu erkennen. **Salzsäure** erweist sich durch den weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber mittelst salpetersauren Silbers, und **Schwefelsäure** mittelst salpetersauren Baryts durch den weissen pulverigen Niederschlag.

Reinigung. Ist die Ameisensäure gelblich gefärbt, so rectificire man sie über etwas Kohlenpulver. Enthält sie Salzsäure oder Schwefelsäure, so setze man ihr ein wenig kohlensaures Natron (so viel nämlich, als man glaubt, dass zur Sättigung jener beiden Säuren nöthig sey) zu und destillire bis beinahe zur Trockne. Enthält sie aber Essigsäure, so muss man sie mit kohlensaurem Bleioxyde sättigen, das zu Boden gefallene schwer lösliche ameisensaure Bleioxyd von dem in der überstehenden Flüssigkeit gelöst gebliebenen essigsauren Bleioxyde durch Koliren trennen, den Niederschlag trocknen und mit $1/3$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit ihrem gleichen Quantum Wasser verdünnt war, destilliren.

Acidum gallicum.

(Gallussäure.)

Formel: $C_{14}H_3O_7 + 3HO + 2Aq = \bar{G}a + 3HO + 2Aq$.

Bereitung. Eine beliebige Menge feingestossener Galläpfel vermengt man in einem weiten porcellanenen (oder gläsernen) Gefässe mit so viel Wasser, dass daraus ein dünner Brei entsteht, und lässt denselben, im Sommer bei gewöhnlicher Temperatur und im Winter in der Nähe eines geheizten Stubenofens, unter öfterem Umrühren und Erneuern des verdunsteten Wassers 1 — 2 Monate oder so lange stehen, bis in einer abfiltrirten Probe durch Leimauflösung kein Niederschlag mehr entsteht. Sollte nach längerer Digestion des Breies nur noch eine sehr schwache Trübung durch Leimauflösung entstehen, so hindert diess nicht, zur weitern Bearbeitung zu schreiten, denn die geringe Menge der noch vorhandenen Gerbesäure bleibt später in der Mutterlauge. Nun verdünnt man den Brei mit wenigstens seinem achtfachen Gewichte Wasser, kocht $^1/_2$ Stunde lang, kolirt die graubräunliche, zuweilen auch schwärzliche Auflösung durch dichte Leinwand und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser nach. Sämmtliche vereinigte Flüssigkeiten werden in demselben vorher gereinigten porcellanenen Gefässe abgedampft, sobald sie Sirupsdicke erlangt haben, mit (etwa $^1/_4$ vom Gewicht der angewandten Galläpfel) fein gestossener Holzkohle vermischt und behutsam zur Trockne gebracht. Die trockene Masse wird zerrieben, zweimal mit dem vierfachen Gewichte Alkohol von wenigstens 80% im Sandbade digerirt, und die warm filtrirten weingelben geistigen Lösungen zur Wiedergewinnung des Alkohols nach Zusatz von etwas Wasser in einer Retorte destillirt. Der in der Retorte befindliche krystallinische Brei wird in eine porcellanene Schale gespült, mit noch so viel Wasser versetzt, dass beim Erhitzen eine vollständige Lösung erfolgt, schnell filtrirt und in die Kälte gestellt. Nach mehreren Tagen presst man die krystallinische Masse aus, gewinnt aus der abfliessenden Mutterlauge durch Abdampfen noch etwas Säure und reinigt das Präparat durch abermaliges Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren. — Die Ausbeute beträgt etwas mehr als den dritten Theil der angewandten Galläpfel.

Die von dem Entdecker der Gallussäure, Scheele, gegebene Darstellungsmethode, ein Infusum der Galläpfel schimmeln zu las-

sen, ist noch langwieriger und liefert eine weit geringere Ausbeute. Letzteres gilt auch von dem Verfahren, Galläpfel-Infusum mit Schwefelsäure oder Salzsäure zu behandeln.

Will man sich zur Gewinnung der Gallussäure, statt der oben gemeinten aleppischen oder Eichen-Galläpfel, der chinesischen Galläpfel bedienen, so muss man dem Breie $^1/_8$ vom Gewichte der angewandten Galläpfel Bierhefe zusetzen: im Uebrigen wird wie angegeben verfahren. Statt der Bierhefe kann man sich auch desselben Gewichts gepulverter aleppischer Galläpfel bedienen.

Vorgang. Die Galläpfel enthalten als wesentlichen Bestandtheil Gerbesäure (zu 50 Proc. und darüber); diese Säure ist aber, wie neuere Untersuchungen gelehrt haben, wiederum eine gepaarte Verbindung von Gallussäure und Zucker. Durch ein eigenthümliches Ferment, welches sich in den aleppischen Galläpfeln befindet, zerfällt bei einer angemessenen Temperatur die gepaarte Verbindung unter Aufnahme von 8 M.-G. Wasser in 3 M.-G. Gallussäurehydrat und 1 M.-G. Traubenzucker:

$$C_{54}\,H_{22}\,O_{34} \text{ und } 8 \text{ M.-G. } HO \text{ bilden:}$$

$$3 \text{ M.-G. } C_{14}\,H_3\,O_7 + 3\,HO \text{ und } 1 \text{ M.-G. } C_{12}\,K_{12}\,O_{12}.$$

In den chinesischen Galläpfeln ist ein solches Ferment nicht enthalten, daher sie, für sich mit Wasser angesetzt, fast gar keine Gallussäure liefern; dasselbe kann aber durch Bierhefe oder auch durch aleppische Galläpfel selbst ersetzt werden, und der Erfolg ist dann natürlich derselbe, wie wenn aleppische Galläpfel allein in Arbeit genommen wären.

Luftzutritt ist zu dieser Spaltung der Gerbesäure in Gallussäure und Zucker durchaus nicht erforderlich; ein offnes weites Gefäss eignet sich aber besser zur Digestion als ein mit enger Oeffnung versehenes, weil es ein wirksameres Umrühren gestattet.

Der Process der Spaltung schreitet nur langsam vorwärts, und sobald eine Portion Zucker in Freiheit gesetzt ist, verfällt dieser ebenfalls der Einwirkung des Ferments, das nun denselben in geistige Gährung versetzt, d. h. in Alkohol und Kohlensäure spaltet:

$$C_{12}\,H_{12}\,O_{12} = 2\,C_4\,H_6\,O_2 + 4\,CO_2.$$

Beide, Alkohol und Kohlensäure, entweichen alsbald aus dem Breie, wenn er sich in offenem weitem Gefässe befindet. Geschieht die Digestion in einer enghalsigen Flasche, so nimmt der Brei nach einiger Zeit einen geistigen Geruch an und liefert, wenn man ihn destillirt, Weingeist.

Die weitere Behandlung des Breies, wenn darin keine oder nur noch wenig Gerbesäure enthalten ist, hat theils die Trennung der Gallussäure von den unlöslichen Theilen der Galläpfel, theils die vollständige Reinigung dieser Säure zum Zwecke und bedarf keiner näheren Erklärung.

Prüfung. Die reine Gallussäure krystallisirt in weissen Nadeln, welche in der Hitze vollständig sublimiren, aber dann eine Säure von anderer Zusammensetzung, die sogenannte Brenzgallussäure, darstellen, welche = krystallisirte Gallussäure minus 2 M.-G. Wasser und 2 M.-G. Kohlensäure, also = $C_{12} H_6 O_6$ ist.

1 M.-G. $C_{14} H_3 O_7$ + 3 HO + 2 Aq. bildet:

1 M.-G. $C_{12} H_6 O_6$, 2 M.-G. CO_2 und 2 M.-G. HO. *)

Die Gallussäure ist geruchlos, schmeckt schwach sauer, zusammenziehend, löst sich in 100 Theilen kaltem Wasser, aber viel leichter in heissem Wasser, sowie in Alkohol, auch etwas in Aether. Enthält sie Gerbesäure, so entsteht durch Leimauflösung eine Trübung, während die reine Gallussäure dadurch keine Veränderung erleidet. Diese Trübung beruht auf einer in Wasser unlöslichen Verbindung von Gerbesäure und Leim, der Ledersubstanz, deren Erzielung im Grossen Gegenstand einer technischen Industrie — der Rothgerberei — ist.

Acidum hydrochloricum.

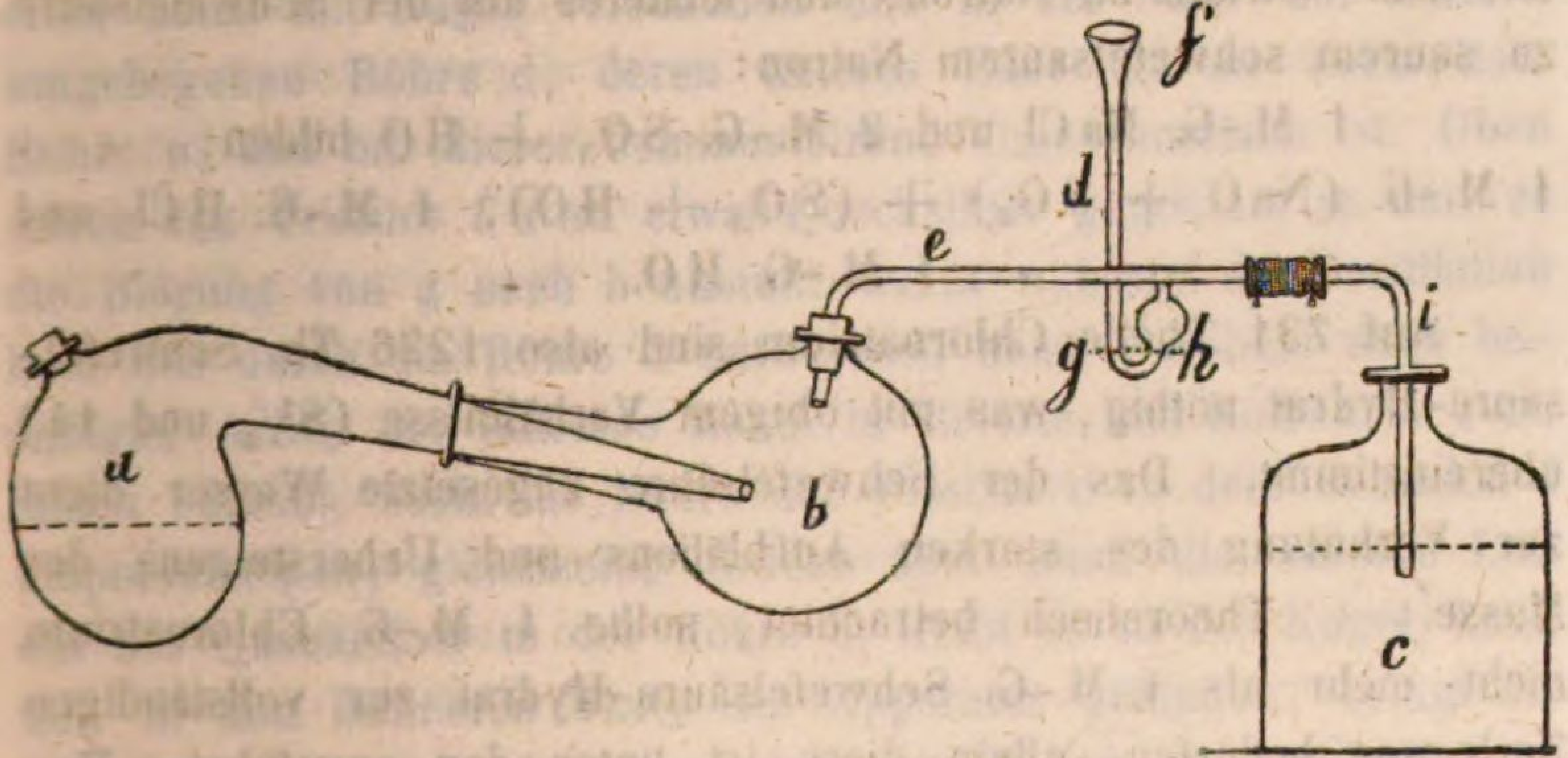
(Acidum muriaticum, Spiritus salis. Hydrochlorsäure, Salzsäure, Salzgeist.)

Formel: HCl + xHO.

Bereitung. In eine tubulirte Retorte, welche von den darin zu behandelnden Materialien nur zur Hälfte angefüllt wird, schütte man (mit der Vorsicht, dass nichts in den Hals kommt) $8^1/_2$ Theile käufliches gröblich zerstossenes Kochsalz, lege die Retorte ins Sandbad, füge an dieselbe, am besten mittelst eines dünnen, vorher erwärmten Streifens Kautschuk, eine tubulirte Vorlage, und in den Tubulus der letztern vermittelst eines Korkstöp-

*) War die Gallussäure bei 100° getrocknet, mithin ihres Krystallwassers beraubt, so liefert sie bei der Sublimation natürlich nur Brenzgallussäure und Kohlensäure; und dieser Weg möchte daher wohl der vortheilhafteste zur Gewinnung der Brenzgallussäure seyn.

sels eine zweimal rechtwinklig gebogene, mit etwas Quecksilber gesperrte Weltersche Röhre, deren einer Schenkel in eine Flasche reicht, worin sich $8^1/_2$ Theile destillirtes Wasser befinden; die Röhre braucht kaum eine Linie tief in dem Wasser unterzutauchen. Diese Flasche muss so geräumig seyn, dass noch 2—3 Theile Wasser Platz darin haben; sie bleibt während der Destillation offen oder wird nur lose verschlossen. Um die Weltersche Röhre vor dem so leichten Abbrechen zu schützen, zerschneide man sie beinahe in der Mitte und verbinde beide Stücke wiederum durch eine Röhre oder einen Streifen Kautschuk. Der so vorgerichtete Apparat bietet folgende Ansicht dar:



Nun giesse man durch den Tubulus der Retorte ein vorher erkaltetes Gemisch aus 14 Theilen conc. Schwefelsäure und $3^1/_2$ Theilen Wasser (das Mischen der Säure mit dem Wasser kann rasch und ohne Gefahr in einem gusseisernen oder noch besser bleiernen Kessel geschehen), verschliesse denselben sogleich durch einen gut passenden Stöpsel und gebe Feuer unter die Kapelle, worauf die Gasentwicklung sogleich beginnt. Während der Destillation, welche ruhig und gefahrlos von Statten geht, wird die Flasche c abgekühlt. Wenn keine Gasblasen mehr übergehen, lässt man das Feuer ausgehen. Die Flasche enthält dann 14 Th. reine, wasserhelle Säure von 1,145 spec. Gew., und der Kolben b gegen $2—2^1/_8$ Theile von 1,2 spec. Gew., letztere zwar gelblich, aber ausserdem durch nichts verunreinigt. Beide können dann beliebig mit Wasser verdünnt werden.

Vorgang. Das Kochsalz besteht im reinen Zustande aus 1 M.-G. Natrium und 1 M.-G. (1 Doppelatom) Chlor = NaCl; das käufliche enthält stets noch geringe Mengen von Eisenoxyd,

Schwefelsäure, Kalk und Magnesia, welche indessen für unsern Zweck von keinem Nachtheil sind. Kalk, Magnesia und Eisen sind aber als Chlormetalle sehr hygroskopisch, daher das gewöhnliche Kochsalz immer etwas feucht ist. Von dieser, im Durchschnitte etwa $^1/_{30}$ betragenden Feuchtigkeit das Kochsalz vor der Destillation zu befreien, halte ich für ganz unnütz, denn die Säure durchdringt dasselbe weit leichter, wenn es sich im halbfeuchten Zustande befindet. Sollte dasselbe sehr gross krystallisirt seyn, so zerreibe man es ein wenig. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Chlornatrium wird Wasser zerlegt, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Chlor zu Salzsäure, der Sauerstoff mit dem Natrium zu Natron, und letzteres mit der Schwefelsäure zu saurem schwefelsaurem Natron:

1 M.-G. $NaCl$ und 2 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. $(NaO + SO_3) + (SO_3 + HO)$, 1 M.-G. HCl und 1 M.-G. HO.

Auf 731 Theile Chlornatrium sind also 1226 Th. Schwefelsäure-Hydrat nöthig, was mit obigem Verhältnisse ($8^1/_2$ und 14) übereinstimmt. Das der Schwefelsäure zugesetzte Wasser dient zur Verhütung des starken Aufblähens und Uebersteigens der Masse. — Theoretisch betrachtet, sollte 1 M.-G. Chlornatrium nicht mehr als 1 M.-G. Schwefelsäure-Hydrat zur vollständigen Zerlegung bedürfen, allein diess ist unter den angeführten Bedingungen keineswegs der Fall, und man findet dann im Rückstande noch beinahe die Hälfte unzersetztes Kochsalz wieder, weil das Natron zunächst saures schwefelsaures Salz bildet. Nur unter zwei Umständen, die jedoch mehr wissenschaftlichen als praktischen Werth haben, reicht 1 M.-G. Schwefelsäure hin, um 1 M.-G. Chlornatrium vollständig zu zerlegen: 1) wenn der Salzrückstand zuletzt bis zum Glühen erhitzt, oder 2) wenn das Chlornatrium zuvor vollständig in Wasser aufgelöst wird. In diesen beiden Fällen ist natürlich der Rückstand neutrales schwefelsaures Natron. — Die in den Kolben b und die Flasche c überdestillirte Salzsäure muss zusammen alles Chlor des Kochsalzes enthalten, wenn die Operation gut geleitet war und die Luta des Apparates luftdicht schlossen. $8^1/_2$ Theile Chlornatrium liefern 5,13 Chlor und 5,28 Chlorwasserstoff. 14 Theile Salzsäure von 1,145 spec. Gew. enthalten 4,00 Theile Chlor und 4,11 Chlorwasserstoff; 2 Theile Salzsäure von 1,20 spec. Gew. enthalten 0,84 Chlor und 0,86 Chlorwasserstoff — Summa 4,84 Chlor und 4,97 Chlorwasserstoff. Der

Verlust von 0,29 Chlor oder 0,31 Chlorwasserstoff kommt meistens auf Rechnung der Unreinheit und Feuchtigkeit des angewandten Kochsalzes.

Die zur Leitung des Gases, statt einer gewöhnlichen Glasröhre, dienende Weltersche Röhre hat zum Zweck, das Zurücksteigen der Säure aus der Flasche c in den Kolben b zu verhindern. Sobald nämlich der Apparat erkaltet, entsteht in der Retorte und dem Kolben ein luftleerer Raum; die äussere Luft drückt fortwährend auf die Flüssigkeit in der offenen Flasche c, und da der Gegendruck fehlt, so würde die Säure aus c durch die Röhre nach b getrieben, wenn die Sicherung nicht wäre. Letztere besteht aus einer unten mit Kugel versehenen und in der Nähe der letztern umgebogenen Röhre d, deren unteres Ende an die horizontale Röhre e, und mit dieser communicirend angeschmolzen ist. Oben durch den Trichter f wird etwas Quecksilber gegossen, so dass es die Biegung von g nach h ausfüllt, damit während der Destillation kein Gas durch die Röhre d entweichen kann. Sobald nach beendigter Arbeit der luftleere Raum in Retorte und Kolben sich zu bilden beginnt, sucht die Säure der Flasche c in dem Schenkel i emporzusteigen; gleichzeitig drückt aber auch die äussere Luft auf das Quecksilber in der Röhre d, treibt es in die Kugel, kann nun in den luftleeren Theil des Apparates gelangen, bringt die Säure in dem Schenkel i wieder zum Fallen, und dieses Spiel dauert so lange, bis sich der leere Raum des Apparates wieder mit Luft erfüllt hat. Damit aber die Weltersche Röhre wirkliche Sicherheit darbiete, muss das Quecksilber einen grössern Widerstand leisten, als die Säure. Diess geht aus folgender Betrachtung hervor. Die Höhen der Flüssigkeitssäulen, welche dem Drucke der Luft das Gleichgewicht halten, verhalten sich umgekehrt wie die spec. Gewichte derselben. Das spec. Gewicht des Quecksilbers ist (mit Weglassung des Bruches) 13 Mal grösser, als das spec. Gewicht des Wassers; folglich leistet eine Quecksilbersäule von 1 Zoll Höhe dem Drucke der Luft denselben Widerstand, wie eine Wassersäule von 13 Zoll Höhe. Denken wir uns nun die Flüssigkeit in der Flasche c als reines Wasser und ihre Höhe = 13 Zoll, so kann das Quecksilber in der Röhre d eine Länge von 1 Zoll einnehmen, weil ja das Wasser durch das Einstreichen des Gases an specifischem Gewicht und an Höhe zunimmt. Das Gas würde aber unter solchen Umständen eher das Quecksilber vor sich her treiben und aus der Röhre d entweichen, als in die

Flüssigkeit der Flasche c treten, wenn die Oeffnung des Schenkels i tief unter den Wasserspiegel reichte. Aus diesem Grunde darf dieser kaum 1 Linie hoch über der Oeffnung des Schenkels i stehen; man verliert dadurch kein Gas, denn es wird demungeachtet vollständig vom Wasser verschluckt, das mit Gas geschwängerte Wasser sinkt zu Boden und macht anderm Platz.

In der Retorte bleibt, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, doppeltschwefelsaures Natron. Man gewinnt daraus einfach schwefelsaures (Glaubersalz), wenn man es in Wasser auflöst, so lange mit Kalkmilch versetzt, bis die saure Reaction verschwunden ist, den gebildeten schwefelsauren Kalk absetzen lässt, die das Glaubersalz enthaltende Lauge abdampft und krystallisirt.

Prüfung. Die liquide Salzsäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit von scharfsaurem Geruch und Geschmack, bildet in Berührung mit der Luft weisse Dämpfe (welche von der Verdichtung des in der Luft enthaltenen Wasserdunstes herrühren, den die Säure begierig anzieht) und muss sich in der Hitze vollständig verflüchtigen. Sie muss das gehörige spec. Gewicht haben, welches je nach den verschiedenen Pharmakopöen zwischen 1,11 und 1,140 wechselt. Ist sie gelb gefärbt, so enthält sie organische Stoffe (hineingefallenen Staub). Gewöhnlich wird angegeben, die gelbe Farbe der Salzsäure rühre von aufgelöstem Eisen her; so viel Eisen ist aber niemals in der Säure, dass diese ihre gelbe Farbe ihm *allein* zu verdanken hat. Man findet das Eisen durch Uebersättigung der Säure mit Ammoniak, wodurch es in braunen Flocken als Eisenoxydhydrat gefällt wird; das als Chlorid aufgelöste Eisen nimmt nämlich von 3 M.-G. Wasser den Sauerstoff auf und fällt dann mit noch 3 M.-G. Wasser vereinigt nieder, der Wasserstoff jener 3 M.-G. Wasser tritt an 3 M.-G. Ammoniak, und die daraus entstandenen 3 M.-G. Ammonium an das Chlor des Eisenchlorids.

1 M.-G. Fe_2Cl_3, 6 M.-G. HO und 3 M.-G. NH_3 bilden:

1 M.-G. $Fe_2O_3 + 3HO$ und 3 M.-G. NH_4Cl.

Sollte durch das Ammoniak nicht gleich eine deutliche Bildung brauner Flocken erfolgt seyn, so stelle man die Probe eine Stunde lang ruhig bei Seite, dekantire von dem etwa gebildeten Niederschlage die überstehende Flüssigkeit, und übergiesse jenen mit Schwefelammonium, wodurch er schwarz (zu Schwefeleisen), oder mit Gerbesäurelösung, wodurch er violett bis blauschwarz (zu gerbesaurem Eisen) wird. Besitzt die Salzsäure einen Stich ins Röthliche, so enthält sie Selen, was fast immer der Fall seyn

wird, wenn die angewandte Schwefelsäure selenhaltig war. Das Selen, ursprünglich als Selenwasserstoff in das Destillat übergegangen, scheidet sich durch längeres Stehen der Säure als rothes Pulver aus und ist dann noch deutlicher zu erkennen. — Noch kommen in der Salzsäure, namentlich in der käuflichen, folgende Verunreinigungen vor: freies Chlor, Schwefelsäure, schweflige Säure, Blei, Arsen. Das Chlor, welches von der Destillation des Kochsalzes mit, Salpetersäure oder überhaupt Stickstoffverbindungen enthaltender Schwefelsäure herrührt, wird erkannt, wenn man die Säure mit echtem Blattgold schüttelt, nach einigen Stunden davon abfiltrirt und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder Zinnchlorür versetzt, wodurch im ersten Falle eine graue Trübung entsteht, aus der sich ein cimmtbrauner Niederschlag absetzt, im zweiten Falle aber eine purpurrothe Färbung und Trübung erzeugt wird. Das freie Chlor in der Salzsäure löst nämlich Gold auf, der Eisenvitriol entzieht aber dem gebildeten Chlorgold wiederum das Chlor und das Gold fällt metallisch als braunes Pulver heraus, welches beim Reiben Metallglanz bekommt.

1 M.-G. $AuCl_3$ und 6 M.-G. $FeO + SO_3$ bilden:

1 M.-G. Au, 2 M.-G. $Fe_2O_3 + 3 SO_3$ und 1 M.-G. Fe_2Cl_3.

Den Vorgang bei der Reaction des Chlorzinns auf Goldchlorid zeigt folgendes Schema.

1 M.-G. $AuCl_3$, 2 M.-G. $SnCl$, 1 M.-G. $SnCl_2$ und 7 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $AuO + 3 SnO_2$ und 7 M.-G. HCl.

(Goldpurpur)

Die Schwefelsäure, welche durch Spritzen oder zu starkes Erhitzen des Rückstandes in die Salzsäure gelangt, wird an dem weissen durch salzsauren Baryt erzeugten Niederschlage erkannt. Damit hier keine Täuschung vorgehe, muss die Salzsäure zuvor mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt werden; geschieht diess nicht, so erzeugt die salzsaure Barytlösung *auch bei Abwesenheit der Schwefelsäure* einen Niederschlag, indem ihr Wasser von der Salzsäure angezogen wird und das seines Auflösungsmittels beraubte Barytsalz selbst herausfällt. — Schweflige Säure tritt aus derselben Ursache, wie die Schwefelsäure, und bei Gegenwart geringer Antheile organischer Materie im Kochsalz, welche der Schwefelsäure Sauerstoff entzieht, auf. Schwefelwasserstoff bringt in einer so verunreinigten Salzsäure eine milchige Trübung hervor; es bildet sich nämlich durch gegenseitige Zerlegung Schwefel und Wasser (siehe Essigsäure); allein ganz dieselbe Erscheinung

zeigt sich auch bei Gegenwart von freiem Chlor, und wird vollends unsicher, wenn auch Arsen zugegen ist. Unzweideutiger ist es daher, die schweflige Säure dadurch nachzuweisen, dass man in die Salzsäure ein Stück reines Zink bringt und das sich entwickelnde Gas in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd leitet, wodurch ein schwarzer Niederschlag entstehen wird. Kommt nämlich Zink mit Salzsäure in Berührung, so entzieht ersteres dieser Säure das Chlor und der Wasserstoff der Säure wird frei; letzterer bildet mit der schwefligen Säure Wasser und Schwefelwasserstoff.

3 M.-G. H und 1 M.-G. SO_2 bilden:
2 M.-G. HO und 1 M.-G. HS.

Der Schwefelwasserstoff bringt beim Eintritt in die Bleiauflösung eine schwarze Trübung von Schwefelblei hervor, indem sein Schwefel an das Blei und sein Wasserstoff an den Sauerstoff des Bleioxyds zu Wasser zusammentritt. Es muss übrigens bemerkt werden, dass die vorstehende Prüfung nur qualitativen Werth hat, d. h. man bekommt *nicht allen* Schwefel der schwefligen Säure als Schwefelwasserstoff wieder, weil in demselben Momente, wo sich eine Portion des letztern gebildet hat, ein Theil desselben mit noch unzerlegter schwefliger Säure in Conflikt tritt und Schwefel und Wasser bildet. — Blei kommt mitunter in der käuflichen Salzsäure vor und rührt von den zur Leitung des Gases bei der Destillation gebrauchten bleiernen Röhren her. Schwefelwasserstoff erzeugt in diesem Falle einen schwarzen Niederschlag, Schwefelsäure nach einiger Zeit einen weissen von schwefelsaurem Bleioxyd. Beim Abdampfen einer solchen Säure krystallisirt Chlorblei heraus. — Endlich eine nicht selten vorkommende Verunreinigung der Salzsäure ist die mit Arsen, woran die zur Zerlegung des Kochsalzes dienende, meist arsenhaltige englische Schwefelsäure schuld ist. Schwefelwasserstoff erzeugt dann in der Säure einen citrongelben, in reinen und kohlensauren Alkalien leicht löslichen Niederschlag von Auripigment ($As\,S_3$), während das mit dem Arsen verbunden gewesene Chlor an den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs tritt.

3 M.-G. HS und 1 M.-G. $As\,Cl_3$ bilden:
1 M.-G. $As\,S_3$ und 3 M.-G. HCl.

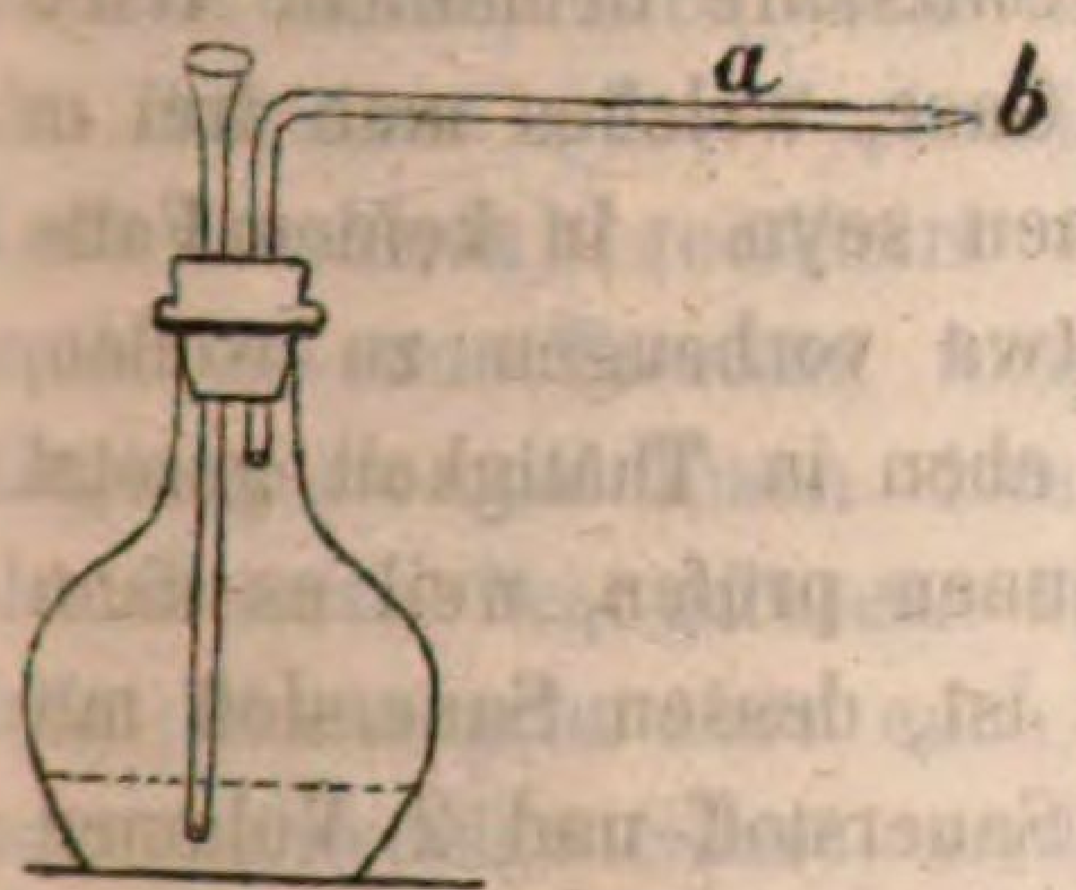
Um das erhaltene Schwefelarsen zu Metall zu reduciren, reibt man es mit dem Vierfachen scharf ausgetrockneten neutralen kleesauren Kalis ($KO + C_2\,O_3$) zusammen und erhitzt diess Gemenge in einer engen, unten geschlossenen Glasröhre über der Wein-

geistlampe. In einiger Entfernung über der Probe bildet sich dann ein metallischer Ring und an der Mündung der Röhre bemerkt man einen knoblauchartigen Geruch. Die Kleesäure nimmt hiebei den Sauerstoff des Kalis auf, bildet Kohlensäure, welche entweicht, und das Kalium tritt an den Schwefel des Schwefelarsens, dessen Arsen gleichfalls sich verflüchtigt und im kältern Theile der Röhre anlegt.

3 M.-G. $KO + C_2O_3$ und 1 M.-G. AsS_3 bilden:
3 M.-G. KS, 6 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. As.

Der knoblauchartige Geruch ist dem dampfförmigen metallischen Arsen eigen.

Einen noch genauern Nachweis bietet folgende Prüfungsmethode (die sogenannte Marsh'sche) dar, wobei sogleich das Arsen in metallischer Gestalt erhalten wird. Eine 4—6 Unzen haltende Glasflasche wird mit einem gut schliessenden Korkstöpsel versehen, in welchen man zwei Löcher bohrt, eins zur Aufnahme des kurzen Schenkels einer rechtwinklig gebogenen, am längern Schenkel in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhre, und durch das andere wird der Hals einer Trichterröhre so tief gesteckt, dass derselbe fast bis auf den Boden der Glasflasche reicht. Der



beistehende Holzschnitt zeigt die Einrichtung des Apparates. Nachdem man noch in den kürzern Schenkel der Glasröhre etwas trockene Baumwolle (zur Aufnahme von Feuchtigkeit) gesteckt hat, werden in die Flasche ein paar Stückchen Zink gelegt, dann setzt man den Stöpsel mit den Röhren auf und giesst nun durch den Trichter so viel von der zu untersuchenden Salzsäure hinzu, dass die untere Oeffnung des Trichters vollständig abgesperrt ist. Das Zink wird sofort von der Salzsäure angegriffen, es bildet sich leicht lösliches Chlorzink, und der Wasserstoff der Salzsäure vereinigt sich mit dem Arsen zu Arsenwasserstoffgas (AsH_3).

1 M.-G. $AsCl_3$ und 6 M.-G. H bilden:
1 M.-G. AsH_3 und 3 M.-G. HCl.

Der grösste Theil des Wasserstoffs entweicht aber als solcher mit dem Arsenwasserstoff durch die offene Röhre. Das Arsen wird nun auf folgende Art erkannt. Nachdem man das Gas so

lange hat ausströmen lassen, bis man glaubt, dass die im Apparate befindliche atmosphärische Luft ausgetrieben ist, entzündet man das aus der Oeffnung b strömende Gas, erhitzt den horizontalen Schenkel der Röhre in der Gegend von a durch die Flamme einer kleinen Spiritus-Lampe, welche man mit der linken Hand hält, und hält zu gleicher Zeit mit der rechten Hand eine porcellanene Platte oder Schale schräg, aber dicht über die Flamme bei b. Sind in der Salzsäure auch nur leise Spuren von Arsen, so setzt sich ausserhalb des erhitzten Theils der Röhre ein metallisch glänzender Ring und an das Porcellan ein ebenfalls metallisch glänzender Beschlag von Arsen an. Hält man die Nase in die Nähe der Flamme bei b, so bemerkt man einen Geruch nach Knoblauch. Durch Erhitzen sowohl wie durch Verbrennen wird nämlich der Arsenwasserstoff in seine Bestandtheile zerlegt; da aber während des raschen Durchgangs durch den heissen Theil der Röhre nicht sogleich alles Gas vollständig zersetzt wird, so lässt man das der Zersetzung entgangene beim Austreten aus der Röhre verbrennen und fängt das dadurch abermals ausgeschiedene Metall an dem Porcellan auf. Sollten keine Anflüge sich zeigen, so muss durch den Trichter noch etwas Salzsäure nachgegossen werden, denn das in der ersten Portion Salzsäure befindliche Arsen könnte möglicherweise schon mit dem Gase, welches man frei in die Luft strömen lassen musste, entwichen seyn. In keinem Falle darf man aber, um diesem Verluste etwa vorbeugen zu wollen, gleich Anfangs, wenn der Apparat so eben in Thätigkeit gesetzt ist, das Gas durch Erhitzen und Verbrennen prüfen, weil es dann noch mit atmosphärischer Luft gemischt ist, dessen Sauerstoff mit dem Wasserstoff Knallluft (1 Volumen Sauerstoff und 2 Volumen Wasserstoff) bilden und bei Annäherung einer Flamme eine gefährliche Explosion herbeiführen würde. Die Ursache des Knalles ist die Verdichtung jener beiden Gase zu Wasser; den dadurch leer gewordenen Raum sucht die äussere Luft wieder zu erfüllen, und diess geschieht mit solcher Gewalt, dass selbst die stärksten Gefässe keinen Widerstand leisten können, sondern zersprengt (oder besser gesagt: zerdrückt) werden. — Doch auch der kleinste Verlust an Arsen kann vermieden werden, wenn man die Röhre a abwärts biegt und in eine Auflösung von Chlornatron (unterchlorigs. Natron) leitet. Der Arsenwasserstoff wird beim Eintritt in diese Lösung zersetzt, der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff der unterchlorigen Säure zu Wasser, das Arsen mit

dem Sauerstoff des Natrons zu arseniger Säure, und das unterchlorigsaure Natron wird zu Chlornatrium.

3 M.-G. $NaO + ClO$ und 1 M.-G. AsH_3 bilden:
3 M.-G. $NaCl$, 3 M.-G. HO und 1 M.-G. AsO_3.

Die arsenige Säure wird aber durch das überschüssige Chlornatron in Arsensäure verwandelt.

1 M.-G. AsO_3 und $3 NaO + ClO$ bilden:
1 M.-G. AsO_5 und $2 NaCl$.

Man muss also in dieser Flüssigkeit die Reagentien auf Arsensäure anwenden. Nachdem man die ersten Portionen Gas (nebst der atmosph. Luft) in die Chlornatronlösung geleitet, entfernt man letztere, trocknet den untern Theil der Röhre schnell ab und behandelt wie oben das Gas durch Reduction und Verbrennung. Der in beiden Fällen erhaltene Metallspiegel charakterisirt sich vor allen ähnlich gewonnenen (z. B. Antimon) dadurch, dass er durch eine conc. Lösung von Chlornatron augenblicklich verschwindet. Eine solche Lösung kann dann noch zur Belehrung auf nassem Wege geprüft werden.

Reinigung. Das Selen lagert sich nach längerm Stehen der Säure vollständig ab und wird durch Filtriren getrennt. Organische Stoffe, Blei, Schwefelsäure, Eisen bleiben zurück, wenn die Salzsäure (bei Vorhandenseyn von Schwefelsäure über einige Loth Kochsalz) rectificirt wird. Die Destillation darf aber niemals bis zur Trockne fortgesetzt werden, und namentlich ist bei Gegenwart von Eisen darauf zu achten, dass der Rückstand in der Retorte bei grössern Mengen noch wenigstens $\frac{1}{2}$ Pfund beträgt; dann geht aber auch keine Spur von Eisen mit über. Chlor oder schweflige Säure werden am besten entfernt, wenn man die Salzsäure in einer Retorte zum Kochen erhitzt, und nachdem etwa der 12te Theil davon übergegangen, die Vorlage wechselt. War die Säure nur chlorhaltig, so ist sie jetzt ganz rein; enthielt sie aber schweflige Säure, so ist auch Schwefelsäure darin, und sie muss daher nach dem Wechseln der Vorlage doch noch über Kochsalz (was man schon zuvor in die Retorte gegeben) rectificirt werden. — Um das Arsen zu entfernen, digerirt man die Säure mit $\frac{1}{16}$ ihres Gewichts metallischem Quecksilber in einer tubulirten, mit Vorlage versehenen Retorte im Sandbade einige Tage lang bei gelinder Wärme. Jetzt nimmt man mittelst einer durch den Tubulus der Retorte gesteckten Glasröhre oder Pipette etwas Säure heraus, filtrirt sie, wenn es nöthig seyn sollte, und

leitet Schwefelwasserstoff hinein. Entsteht dadurch ein gelber Niederschlag (Schwefelarsen), so muss die Digestion noch fortgesetzt werden und überhaupt so lange, bis kein Arsen mehr angezeigt wird; doch wird man selten nöthig haben, ein zweites Mal zu digeriren. Bringt Schwefelwasserstoffgas in der Säure keine gelbe, sondern nach und nach eine schwarze Trübung (von Schwefelquecksilber) hervor, so wird sämmtliche in der Retorte befindliche Säure filtrirt, was recht gut durch doppeltes Druckpapier geht, und rectificirt. Man kann auch das Filtriren umgehen und die Säure, nach gewechselter Vorlage, sogleich abziehen. Die Wirkung des metallischen Quecksilbers besteht hier darin, dass es das Arsen aus seiner Chlorverbindung niederschlägt. Das ausgeschiedene Arsen bildet ein braunes Pulver, welches ausser dem Metall noch etwas Chlor (als eine Art Arsen-Subchlorür) chemisch gebunden enthält. Das übrige mit dem Arsen verbunden gewesene Chlor vereinigt sich mit einer Portion Quecksilber zu auflöslichem Quecksilberchlorid, daher entsteht dann durch Schwefelwasserstoff in der Säure ein schwarzer Niederschlag. Bei der grossen Menge überschüssigen Quecksilbers sollte sich eigentlich nur unlösliches Quecksilberchlorür (Calomel) bilden, und wirklich entsteht auch bei längerer Digestion eine Portion des letztern; ob aber alles anfangs entstandene Quecksilberchlorid auf diese Weise niedergeschlagen werde, ist zu bezweifeln, denn wir müssen bedenken, dass hier zwei entgegengesetzte Kräfte wirken — die reducirende des Quecksilbers und die auflösende der Salzsäure auf den Calomel. Um nun die geringe Quantität des aufgelösten Quecksilbers von der arsenfreien Salzsäure zu trennen, unterwirft man diese einer vorsichtigen Rectification.

Durch Schütteln der Salzsäure mit Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich zwar auch das Arsen vollständig abscheiden; doch erfordert diese Behandlung eine weit längere Zeitdauer.

Das überschüssige Quecksilber wird durch Waschen, Trocknen und Filtriren durch eine mit sehr feiner Oeffnung versehene Papierdute von dem anhängenden Pulver befreiet, und kann dann, als vollkommen rein, wieder zu jedem andern Zwecke verwendet werden. Der Verlust ist unbedeutend.

Ganz denselben Zweck wie das Quecksilber erfüllt auch das Kupfer, welches man als Feilspäne anwendet. Doch geht ein bedeutenderer Theil davon (durch Auflösen) verloren; auch sind

die nicht gelösten Späne von dem anhängenden Arsen weniger leicht zu reinigen, und etwa nur auf die Darstellung eines Kupfersalzes (Kupfervitriol) zu benutzen, woraus durch einen Ueberschuss von Kupfer das Arsen entfernt wird.

Acidum hydrocyanicum.

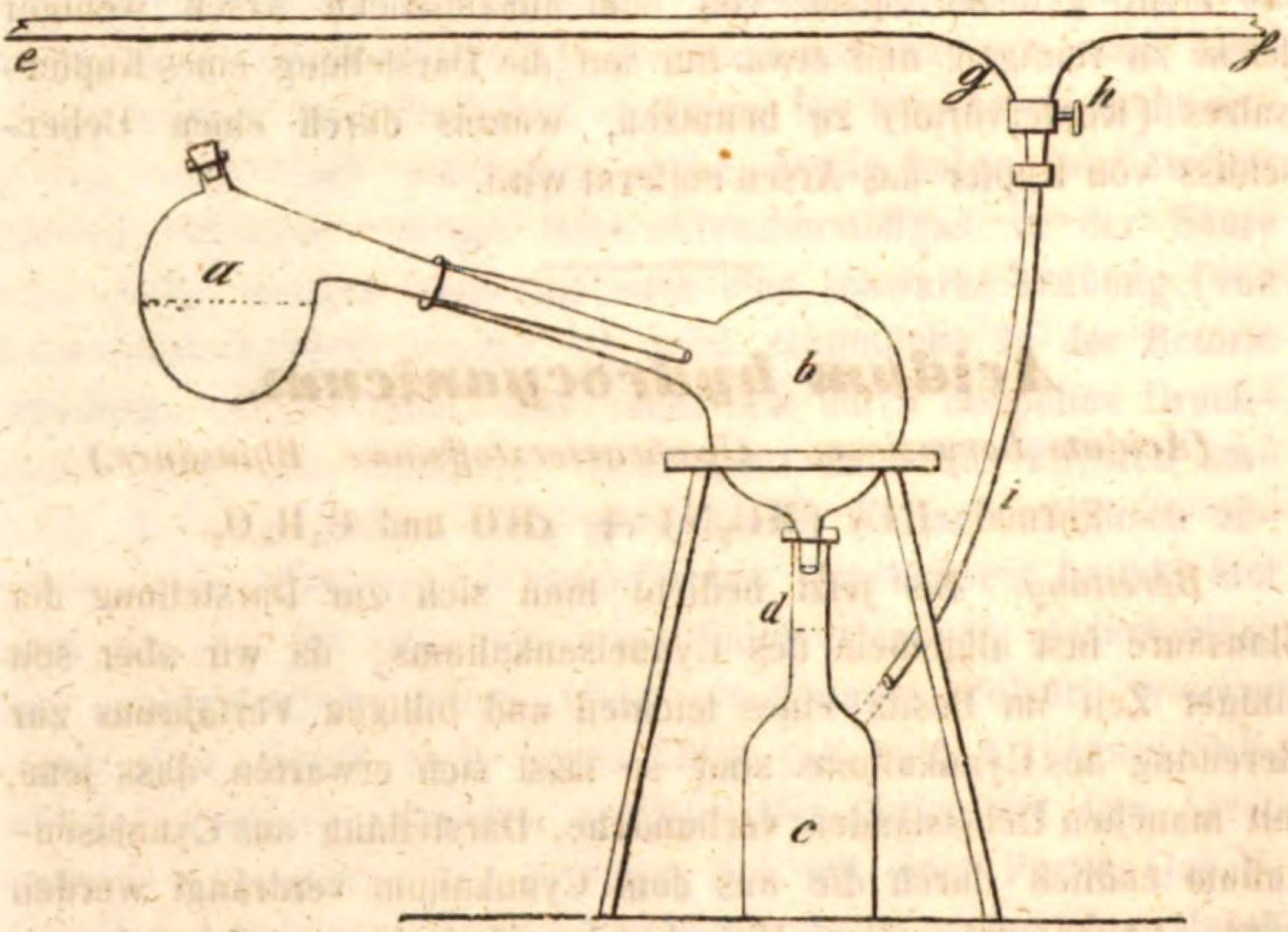
(Acidum borussicum. Cyanwasserstoffsäure, Blausäure.)

Formel: HCy (HC_2N) + xHO und $C_4H_6O_2$.

Bereitung. Bis jetzt bedient man sich zur Darstellung der Blausäure fast allgemein des Cyaneisenkaliums; da wir aber seit einiger Zeit im Besitz eines leichten und billigen Verfahrens zur Bereitung des Cyankaliums sind, so lässt sich erwarten, dass jene, mit manchen Uebelständen verbundene, Darstellung aus Cyaneisenkalium endlich durch die aus dem Cyankalium verdrängt werden wird. Gleichwohl sollen hier beide Methoden ausführlich erörtert werden.

a) Aus dem Cyaneisenkalium. Unter den vielen Vorschriften wähle ich nur diejenige, von der ich aus eigner Erfahrung weiss, dass sie ein jahrelang unveränderlich haltbares Präparat liefert. 4 Theile (Unzen) Cyaneisenkalium (gelbes Blutlaugensalz) werden in einer zu verschliessenden Glasflasche in 16 Theilen gemeinen Wassers aufgelöst, dazu ein vorher erkaltetes Gemisch aus 3 Theilen conc. Schwefelsäure und 12 Theilen Alkohol von 0,840 spec. Gew. (80 %) gegossen und das Ganze unter öfterm Umschütteln 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur gelassen. Hierauf wird der weisse krystallinische Bodensatz durch Leinwand von der Flüssigkeit getrennt, letztere in eine, wenigstens sechsmal geräumigere, tubulirte Retorte, auf deren Boden sich bereits eine etwa 1″ hohe Lage Quarzsand befindet, gegeben, und über freiem Feuer oder im Sandbade so viel davon abgezogen, dass das Volumen des Destillats gleichkommt demjenigen Raume, welchen 20 Theile destillirtes Wasser einnehmen. Das *Gewicht* dieses Volumens des Destillats beträgt 18½ Theile, d. h. wenn wir uns z. B. 20 Th. destillirtes Wasser als 20 Unzen denken, so finden wir, dass derselbe Rauminhalt des Destillats 18½ Unzen wiegt. Um diesen Zeitpunkt genau treffen zu können (denn bis zur Trockne darf nicht destillirt werden), richte man den Apparat so ein, wie es der beistehende Holzschnitt zeigt.

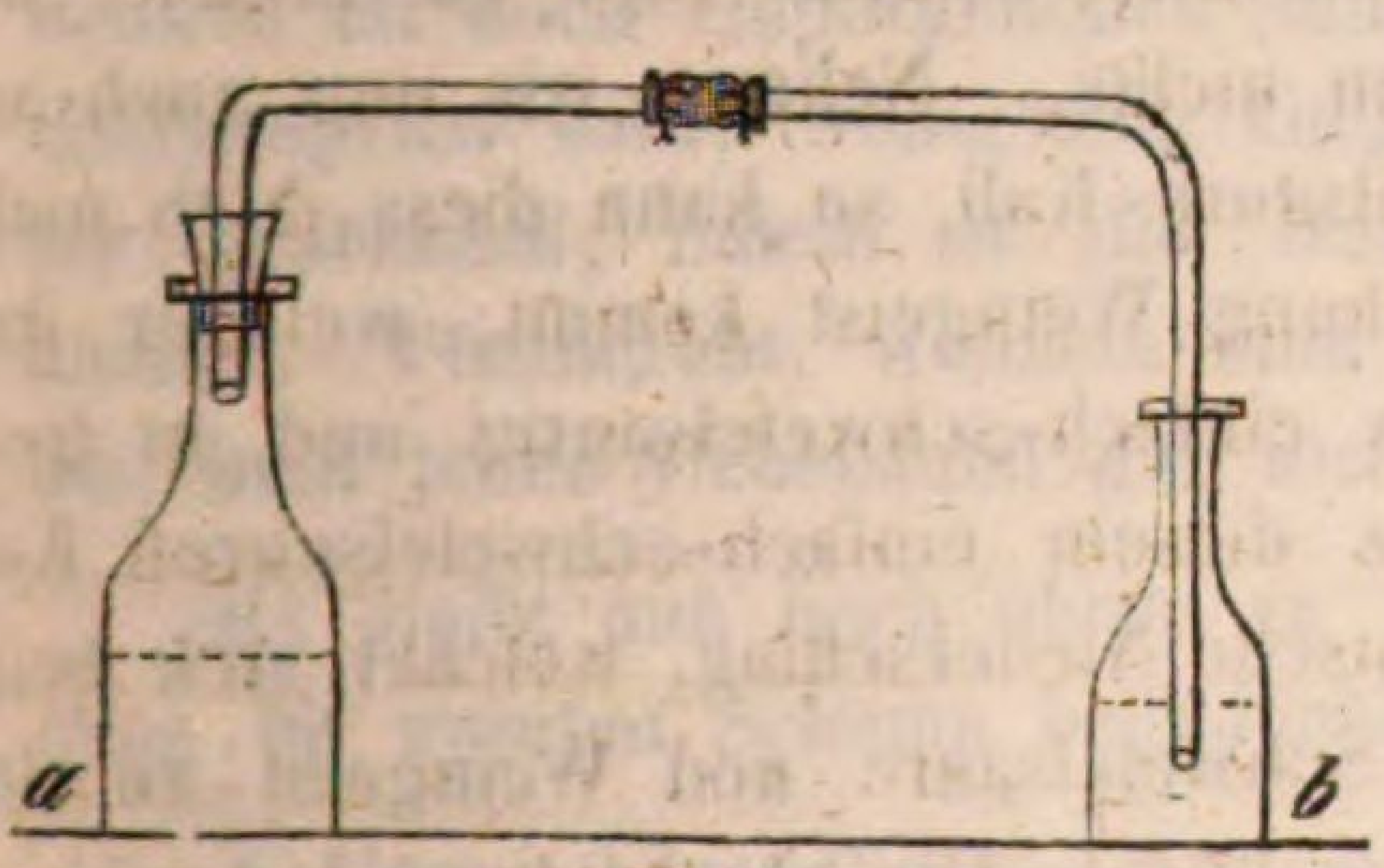
4*



An die Retorte (a), welche so eingesetzt wird, dass ihr Hals möglichst wenig geneigt ist, kittet man die tubulirte Vorlage (b) mit Blase luftdicht an, jedoch so, dass der, womöglich lange und dünne Tubulus nach unten gerichtet ist. Die Vorlage selbst ruhet auf einem Schemel, der in der Mitte einen zirkelförmigen Ausschnitt von einigen Zoll Durchmesser hat, durch welchen der Tubulus reicht. An diesen Tubulus wird ein Glas befestigt, dessen Hals so weit ist, dass jener bequem hineinpasst, und welches etwas mehr als 20 Unzen Wasser fassen kann. Am zweckmässigsten ist eine Flasche (c) mit langem Halse, in welcher 20 Unzen Wasser wenigstens bis in den Hals reichen. Nachdem am Halse der Flasche der Punkt des Wasserspiegels (d) durch einen Feilstrich ein für allemal bezeichnet und die Flasche wieder ausgeleert ist, wird sie mit Blase an den Tubulus der Vorlage gefügt und in die Blase ein Nadelstich gemacht, damit die im Apparate befindliche Luft während der Destillation entweichen kann. Das Abkühlen des Kolbens durch auffliessendes Wasser ist hier nicht anzurathen, weil dieses die Blase, welche denselben mit der Flasche verbindet, aufweichen würde; man leitet daher den Wasserstrahl auf die Flasche selbst, was sich auf folgende Weise leicht bewerkstelligen lässt. Das Wasser tritt erst in eine bleierne, horizontal laufende Röhre (ef), an der sich eine senkrechte Abflussröhre (g)

befindet, in welche ein gerader messingener Hahn (h) eingekittet ist. Ueber die Röhre des Hahns wird ein hanfener, $^1/_2$ Zoll im Durchmesser haltender Schlauch (i) geschoben, mit Bindfaden befestigt und auf das abzukühlende Gefäss geleitet. Durch den Hahn regulirt man die Stärke des Wasserstrahls. — Sobald das Destillat bis zu dem am Halse der Flasche befindlichen Zeichen gelangt ist, wird diese sogleich weggenommen und entweder an ihre Stelle eine andere gesetzt, oder der Apparat sogleich ins Freie gebracht, damit der Arbeiter nicht von den noch immer aus der Retorte sich entwickelnden blausauren Dämpfen belästigt werde.

b) Aus dem (nach Liebig bereiteten) geschmolzenen Cyankalium. Hiezu kann man sich ebenfalls des vorhin beschriebenen Apparates bedienen. Will man aber die Blausäure nur in Quantitäten von ein bis zu zwei Unzen bereiten, wie es in Apotheken für den medicinischen Bedarf wohl am zweckmässigsten ist, so verfährt man noch einfacher auf folgende Weise. In einen 4 bis 6 Unzen fassenden Glaskolben (a) wird ein gut schliessender Korkstöpsel eingepasst, und in diesen der kürzere Schenkel einer zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre gesteckt; der längere Schenkel mündet in ein Glasfläschchen (b), welches bis zu einem gewissen Punkte im Halse (der durch einen Feilstrich bezeichnet ist) von 1080 Gran destillirtem Wasser angefüllt wird. In dieses (leere) Glasfläschchen wiege man 660 Gr. Weingeist von 0,840 spec. Gew., in den Kolben 810 Gr. verdünnte Schwefelsäure (aus 1 Th. concentrirter und 5 Th. Wasser bereitet), bringe in die Säure 135 Gr. Cyankalium, wo möglich in *einem* Stücke, setze schnell den Korkstöpsel auf, versehe die Fugen noch mit Kitt und Blase, tauche den längern Schenkel in dem Weingeist des Fläschchens unter, verschliesse die Mündung des letztern mit Blase, in welche man einen Nadelstich macht und erhitze den Kolben so lange im Sandbade, bis das (beständig kalt zu haltende) Fläschchen bis zu dem Feilstriche angefüllt ist, worauf man sogleich die Röhre herauszieht und das Glas verstopft. Das Destillat, welches nun sammt



dem vorgeschlagenen Weingeist den Raum von 1080 Gran destillirtem Wasser ausfüllt, wird genau 1000 Gr. wiegen.

Vorgang. a) Das gelbe Blutlaugensalz ist eine Verbindung von 2 M.-G. Cyankalium, 1 M.-G. Eisencyanür und 3 M.-G. Wasser = 2 KCy + FeCy + 3 HO. Kommt es mit verdünnter Schwefelsäure zusammen, so besteht die erste Einwirkung darin, dass schwefelsaures Kali und Eisencyanür-Cyanwasserstoffsäure auftreten, während $^1/_4$ des Kaliumeisencyanürs unzersetzt bleibt. Denken wir uns, um keine Brüche zu bekommen, 4 M.-G. gelbes Blutlaugensalz, so lässt sich dieser Process in folgendem Schema übersehen:

4 M.-G. 2 KCy + FeCy und 6 M.-G. SO_3 + HO bilden:
6 M.-G. KO + SO_3, 3 M.-G. FeCy + 2 HCy u. 1 M.-G. 2 KCy + FeCy.

10570 Theile krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz bedürfen also 3678 Theile Schwefelsäure-Hydrat. Die vorgeschriebene Menge Schwefelsäure (3 Th. auf 4 Th. Salz) ist, wie man sieht, mehr als hinreichend, um doppeltschwefelsaures Kali zu bilden; ihr Ueberschuss schadet indessen nichts. Nehmen wir nun auch an, es bilde sich doppeltschwefelsaures Kali, so kann diess doch nicht bestehen, weil zu der Mischung Weingeist kommt, welcher das doppeltschwefelsaure Kali in einfach-schwefelsaures und in freie Schwefelsäure zerlegt. Aus diesem einfach-schwefelsauren Kali besteht der weisse krystallinische Niederschlag, welcher sich beim Zusatz des Gemisches von Schwefelsäure und Weingeist zu der Auflösung des Blutlaugensalzes bildet. Die Abscheidung des schwefelsauren Kalis vor der Destillation ist aber nicht der wichtigste Dienst, welchen der Weingeist leistet, sondern sein Hauptzweck ist, die Blausäure haltbar zu machen. Ohne diesen Gehalt an Weingeist fängt die Blausäure bald nach ihrer Bereitung an sich zu zersetzen, wird bräunlich gefärbt, es lagert sich eine kohlige, stickstoffhaltige Masse ab und Cyanammonium wird gebildet.

4 M.-G. HCy bilden:
1 M.-G. NH_4Cy und C_6N_2.

Wird die vom schwefelsauren Kali getrennte Flussigkeit erhitzt (destillirt), so zerfällt die Eisencyanür-Cyanwasserstoffsäure in (entweichende) Cyanwasserstoffsäure und (zurückbleibendes) Eisencyanür, und letzteres vereinigt sich sofort mit dem noch vorhandenen Kaliumeisencyanür zu einem unlöslichen Körper:

3 M.-G. FeCy + 2 HCy und 1 M.-G. 2 KCy + FeCy bilden:
6 M.-G. HCy und 2 M.-G. KCy + 2 FeCy (KFe_2Cy_3).

Dieser unlösliche Körper, im ersten Momente weiss, färbt sich durch Einwirkung der im Apparate befindlichen atmosph. Luft (vielmehr des Sauerstoffs derselben) schnell grünlich, dann bläulich. Ein Antheil Kalium oxydirt sich nämlich zu Kali, welches von der vorhandenen Schwefelsäure gebunden wird; das Eisencyanür verwandelt sich einerseits durch Aufnahme von Cyan des zersetzten Cyankaliums in reines Berlinerblau $= 3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3$, andererseits durch Oxydation eines Theils Eisen in basisches Berlinerblau $= 3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3 + Fe_2O_3$. Wenn der unlösliche Körper nach der Destillation der Blausäure, aus der Retorte an die offne Luft gebracht wird, so nimmt er bald eine tiefblaue Farbe an und enthält, wenn er weiter keine Veränderung mehr erleidet, ohngefähr 10 Proc. Berlinerblau.

Die Abscheidung des unlöslichen Körpers während der Destillation und sein Anlegen an den Boden der Retorte verursacht ein starkes Stossen des Inhalts. Um dieses Stossen, wodurch die Retorte oft hoch emporgehoben und leicht etwas in die Vorlage übergespritzt wird, wenigstens einigermaassen zu verhüten, dient der Quarzsand, indem er das feste Anlegen des Niederschlags hindert. Platindraht, welchen man zu diesem Zwecke empfohlen hat, hebt jenen Uebelstand gar nicht.

Es bleibt nun noch übrig zu erörtern, ob das Destillat die oben im zweiten Schema befindliche Menge Blausäure enthält.

4 Unzen krystallisirtes Kaliumeisencyanür enthalten 708 Gran Cyan, von denen $^2/_3 = 472$ Gran auf das Kalium und $^1/_3 = 236$ Gran auf das Eisen kommen. Es verwandelt sich aber von dem Cyan des Cyaneisens nichts, von dem Cyan des Cyankaliums nur $^3/_4$ also 354 Gran in Cyanwasserstoffsäure; folglich können 4 Unzen krystallisirtes Kaliumeisencyanür nur 367 Gran Cyanwasserstoffsäure liefern. Das Destillat ($18^1/_2$ Unzen) enthält ($3^1/_2$ Proc. oder) 311 Gran wasserfreie Blausäure; der Ausfall von $367 - 311 = 56$ Gran, welche im Destillate fehlen, hat seinen Grund in der genauen Befolgung der Vorschrift, nach welcher nur so viel abgezogen werden soll, als zur Anfüllung eines 20 Unzen Wasser fassenden Raumes ausreicht. Die geringe Menge der noch in der Retorte befindlichen Flüssigkeit beweist aber durch ihren Geruch, dass sie noch Blausäure enthält, und endlich darf nicht übersehen werden, dass es fast unmöglich ist, den Verlust eines kleinen Antheils Blausäure vollkommen zu vermeiden.

b) Das geschmolzene Cyankalium besteht aus 7 M.-G. Cyankalium (KCy) und 3 M.-G. cyansaurem Kali (KO + CyO) = 7 KCy + 3 (KO + CyO). *) Durch Schwefelsäure wird es, unter Vermittlung von Wasser, in der Weise zersetzt, dass das Cyankalium: Cyanwasserstoffsäure, Kali und dieses mit der Schwefelsäure schwefelsaures Kali bildet. Das Kali des cyansauren Kalis tritt ebenfalls an die Schwefelsäure, die in Freiheit gesetzte Cyansäure aber zerfällt durch Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniumoxyd, von denen die erstere entweicht und das letztere an die Schwefelsäure geht. Der Rückstand von der Destillation ist also schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak, während Blausäure, Kohlensäure (und Wasser) entweichen.

1 M.-G. 7 KCy + 3 (KO + CyO), 13 M.-G. SO_3 und 19 M.-G. HO bilden:

10 M.-G. KO + SO_3, 3 M.-G. NH_4O + SO_3, 7 M.-G. HCy und 6 M.-G. CO_2.

8750 Theile Cyankalium bedürfen hiernach 7969 Th. Schwefelsäure-Hydrat. Gleiche Theile beider sind das beste Verhältniss, denn der kleine Ueberschuss von Schwefelsäure schadet nicht und befördert die Zerlegung nur noch mehr. 135 Gran Cyankalium enthalten 35,1 Gr. Cyan, welche Cyanwasserstoff zu bilden fähig sind; die Quantität des letztern, d. i. der wasserfreien Blausäure, muss daher 36,2 Gr. betragen. Wegen eines unvermeidlichen kleinen Verlustes wird man aber in dem mit dem Alkohol vereinigten Destillate, d. i. in 1000 Gr. nicht über 35 Gr. finden. 100 Gr. enthalten also 3,5 Gr. oder $3^1/_2$ Proc., und die Stärke dieser Blausäure stimmt mit der aus dem Blutlaugensalze nach der in a. gegebenen Vorschrift bereiteten überein. Auch die Menge des Alkohols in beiden ist gleich, nämlich 52 Proc. dem Gewichte nach, das spec. Gewicht beträgt 0,900; so dass also beide Blausäuren in jeder Beziehung identisch sind. Ein etwaiger aber geringfügiger Einwand gegen die vollkommene Identität beider wäre, dass sich bei der Bereitung a. durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol Aether erzeugt; auch will man das Auftreten von Ameisensäure bemerkt haben.

Es versteht sich, dass durch Abänderung des Verhältnisses von Cyankalium die Blausäure stärker und schwächer erhalten

*) Die hier aufgestellte Formel des geschmolzenen Cyankaliums gründet sich auf mehrere von mir ausgeführte Analysen dieses Salzes, welche ich in dem Artikel „Kalium cyanatum fusum" mittheilen werde.

werden kann. So z. B. geben 116 Gr. Cyankalium (wobei die Quantitäten von Schwefelsäure, Alkohol u. s. w. ganz so wie bei 135 Gr. Cyankalium bleiben) eine Blausäure von 3 Proc., 77 Gr. Cyankalium eine solche von 2 Proc. u. s. w.

Prüfung. Die auf die eine oder andere der beiden beschriebenen Methoden gewonnene Blausäure ist eine farblose, stark nach bittern Mandeln und nach Weingeist riechende, höchst giftige Flüssigkeit, welche ein spec. Gew. von 0,900 besitzt und sich in der Wärme vollständig verflüchtigen muss. Um jeder möglichen Zersetzung oder Veränderung in ihrer Stärke vorzubeugen, bewahre man sie in einem gut verschlossenen Glase an einem kühlen und dunkeln Orte auf. Zur Ermittelung ihres Gehalts an wasserfreier Blausäure kann man sich dreier Methoden bedienen, welche sämmtlich genaue Resultate liefern, von denen aber die dritte am schnellsten zum Ziele führt.

1) Behandlung mit Quecksilberoxyd. 100 Gran Blausäure werden mit 200 Gran Wasser verdünnt, eine gewogene Menge fein zerriebenen Quecksilberoxyds hinzugesetzt und in einem verschlossenen Glase unter öfterem Umschütteln 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen. Sollte nach dieser Zeit alles Oxyd aufgelöst worden seyn, so muss eine neue gewogene Portion zugefügt und das Schütteln noch 2 Tage lang fortgesetzt werden. Hierauf sammelt man das nicht gelöste Oxyd auf einem gewogenen Filter,*) süsst es aus, trocknet und wägt es. Zieht man diess Gewicht von dem des ganzen Quecksilberoxydes ab, so erfährt man die Menge des aufgelösten; und dividirt man das Gewicht des letztern durch 4, so ist der Quotient die Menge der in 100 Gran befindlichen wasserfreien Blausäure. Z. B. man habe 20 Gr. Oxyd angewandt, und 6 Gr. seyen ungelöst geblieben, so enthält die Blausäure $14 : 3 = 3\frac{1}{2}$ Proc. wasserfreie. Die Theorie dieses Verfahrens ist folgende: Wenn Quecksilberoxyd in Blausäure aufgelöst wird, so bildet sich Cyanquecksilber und Wasser:

1 M.-G. HgO und 1 M.-G HCy bilden:
1 M.-G. HgCy und 1 M.-G. HO.

*) Die Tara des Filters wird am leichtesten erhalten, wenn man 2 Filtra von gleicher Grösse schneidet, auf jede Schale einer Wage eins legt, und von dem einen, wenn sie nicht gleiche Schwere haben, so viel abnimmt, dass die Wagschalen im Gleichgewichte stehen. Beim Filtriren steckt man das eine Filter zusammengefaltet neben das andere, offene.

1350 Theile Quecksilberoxyd binden also 338 Theile Cyanwasserstoff, oder 4 Theile (338 × 4) des erstern 1 Theil des letztern.

2) Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd. 100 Gr. Blausäure werden mit etwa 2000 Gr. Wasser verdünnt und so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugesetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Der weisse Niederschlag wird, nachdem er sich vollständig abgesetzt hat, auf einem gewogenen Filter gesammelt. Sein Gewicht durch 5 dividirt, giebt die Menge der Blausäure an.

1 M.-G. $AgO + NO_5$ und 1 M.-G. HCy bilden nämlich:

1 M.-G. AgCy, 1 M.-G. HO und 1 M.-G. NO_5.

1675 Theile Cyansilber entsprechen also 338 Cyanwasserstoff, oder 5 Theile (338 × 5) des erstern 1 Theil des letztern. Wie man sieht, giebt die Division des gefällten Cyansilbers durch 5 kein so genaues Resultat, wie die Division des aufgelösten Quecksilberoxydes durch 4, denn dort ist der Quotient (1675 : 5) = 335.

3) Behandlung mit Kalilauge und salpetersaurem Silberoxyd. 100 Gran Blausäure werden mit 400 Gran Wasser verdünnt, mit etwas Kalilauge nebst ein paar Tropfen Kochsalzlösung versetzt, und zu dieser Mischung unter beständigem Umschütteln eine Auflösung von 21 Gran salpetersaurem Silberoxyd in 1979 Gran Wasser so lange hinzugesetzt, bis eine Trübung erscheint und diese beim Umschütteln nicht wieder verschwindet. Man wiegt jetzt die nicht verbrauchte Silberlösung zurück und erfährt durch den Gewichtsverlust, wie viel man verbraucht hat. Jede 300 Gran der Solution zeigen 1 Gran wasserfreie Blausäure an; angenommen also, es seyen 1050 Gran verwendet, so enthält die geprüfte Säure $3^1/_2$ Proc. wasserfreie, denn

$$300 : 1050 = 1 : 3,5.$$

Diese Probe beruhet auf folgenden Thatsachen. Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einer Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, und eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd langsam hinzusetzt, so entsteht ein Niederschlag, der bis zu einer gewissen Gränze beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet. Setzt man der Blausäure Aetzkalilösung und einige Tropfen Kochsalz zu und mischt sie sodann mit der Silberlösung, so kann man wie zuvor ein gewisses Verhältniss der letztern zusetzen, ehe ein bleibender Niederschlag erscheint, der in diesem Falle weiss, nämlich Chlorsilber ist.

Die mit Kali versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit enthält Cyankalium, in welchem Silberoxyd oder Chlorsilber bis zu dem Punkte löslich sind, wo sich die bekannte, aus gleichen M.-G. Cyankalium und Cyansilber bestehende Doppelverbindung gebildet hat, welche durch überschüssiges Alkali keine Zersetzung erfährt.

Wenn man demnach den Gehalt der Silberlösung an Silber kennt, und weiss, wie viel man davon dem Volum oder Gewichte nach einer alkali- oder blausäurehaltigen Flüssigkeit hat zusetzen müssen, bis zur Entstehung eines Niederschlags, so kennt man damit den Cyan- oder Blausäuregehalt der Flüssigkeit; denn 1 M.-G. des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht genau 2 M.-G. Blausäure.

2125 Theile salpetersaures Silberoxyd entsprechen mithin 675 Theilen Cyanwasserstoff, oder 3,15 Theile (welche in 300 Theilen obiger Solution enthalten sind) zeigen 1 Theil Blausäure an.

Verunreinigt kann die Blausäure seyn: durch Schwefelsäure bei unvorsichtiger Destillation, wenn etwas übergespritzt ist. Salpetersaurer Baryt erzeugt dann einen weissen unlöslichen Niederschlag. Aus derselben Ursache kann das Destillat, bei Anwendung von Cyaneisenkalium, Cyaneisen enthalten. Diess setzt sich bei ruhigem Stehen der Blausäure in blassblauen Flocken ab. Natürlich enthält dann das Präparat auch Kali. Salzsäure rührt von der Anwendung eines Chlorkalium haltigen Salzes her. Um diese Säure sicher zu erkennen, ist es am besten, den Cyanwasserstoff der Blausäure vorher zu entfernen. Man setzt der Blausäure etwas Borax (welcher frei von Chlorverbindungen seyn muss) hinzu, dampft bei gelinder Wärme zur Trockne ab, löst den Rückstand in Wasser auf, übersättigt mit Salpetersäure und tröpfelt salpetersaures Silber hinzu. Eine nun entstehende weisse, am Lichte violett werdende Trübung besteht aus Chlorsilber. Die Salzsäure zerlegt nämlich den Borax (s. Acidum boracicum) und bildet Chlornatrium, während die Blausäure entweicht. Statt des Borax kann man sich auch des reinen kohlensauren Kalks bedienen, welcher ebenfalls von der Blausäure nicht zerlegt wird. Oder man übersättigt die Blausäure mit Ammoniak, und dampft vorsichtig zur Trockne ab; bleibt kein Rückstand, so ist die Säure rein, eine salzige Masse hingegen, welche in Wasser aufgelöst, mit salpetersaurem Silber Chlorsilber liefert, zeigt den gebildeten Salmiak an. Das Cyanammonium nämlich, welches gleichfalls durch das Uebersättigen mit Ammoniak entstanden, ist so flüchtig,

dass es sogleich mit den Wasserdämpfen entweicht, was beim Chlorammonium nicht stattfindet. Die Bildung von Ameisensäure bei der Darstellung der Blausäure, wenn sie vorkommen sollte, lässt sich nicht wohl verhüten, ist aber auch von keiner Bedeutung. Um sie zu entdecken, behandle man das Präparat mit Quecksilberoxyd, welches von der Ameisensäure reducirt wird (s. Acidum formicicum).

Acidum hydrofluoricum.

(Fluorwasserstoffsäure, Flussspathsäure.)

Formel: HF + xHO.

Bereitung. 1 Theil feingepulverter Flussspath wird in einer platinen, oder in Ermangelung dessen, bleiernen Flasche mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen, beides durch Umrühren mit einem platinen oder bleiernen Stabe innig vermengt, eine knieförmig gebogene Röhre aus einem dieser Metalle aufgesetzt, und die Mündung derselben in eine gleichfalls platine oder bleierne Vorlage, welche gut anschliessen muss, gesteckt. Nachdem die Fugen gut verkittet und verbunden sind, wird das Entwicklungsgefäss gelinde erwärmt, worauf sich dicke weisse Dämpfe bilden, welche durch starkes Abkühlen der Vorlage in den tropfbar flüssigen Zustand übergehen. Nach $^1/_2$—1stündigem Erwärmen (was sich natürlich nach der Menge des in Arbeit genommenen Flussspaths richtet) lässt man den Apparat erkalten, nimmt die Vorlage ab und verschliesst sie sogleich mit einem Stöpsel von demselben Metalle, oder mit einem Korkstöpsel, welcher in Bleifolie eingewickelt ist. Zur Aufbewahrung der Flusssäure kann man sich auch einer Flasche von Gutta Percha bedienen.

Will man die Säure nicht in ganz concentrirtem Zustande haben, so schlage man in der Vorlage 3 Theile Wasser vor; die Mündung der Gasleitungsröhre darf aber nicht in dem Wasser untertauchen, weil die Säure sonst leicht bei der geringsten Abkühlung des Apparates in das Entwicklungsgefäss zurücksteigen würde.

Vorgang. Der Flussspath ist Fluorcalcium (Ca F); durch conc. Schwefelsäure wird er unter Vermittlung des Wassers der letztern zerlegt, es bilden sich schwefelsaurer Kalk und Fluorwasserstoff.

1 M.-G. CaF und 1 M.-G. SO_3 + HO bilden:
1 M.-G. CaO + SO_3 und 1 M.-G. HF.

590 Theile Flussspath bedürfen also 613 Theile Schwefelsäure-Hydrat; um aber die gegenseitige Berührung und Zersetzung beider zu befördern, muss das Gemenge einen dünnen Brei bilden, daher die Schwefelsäure mehr als verdoppelt werden. Bei der gelinden Wärme, welche nöthig ist, um den Fluorwasserstoff zu entwickeln, kann keine Schwefelsäure mit übergehen.

Prüfung. Die concentrirte Fluorwasserstoffsäure ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruche und höchst ätzender Wirkung auf den thierischen Organismus. Ihre ausgezeichnetste Eigenschaft, sowohl im concentrirten als im verdünnten Zustande, ist, das Glas anzugreifen (zu ätzen). Die Aetzung beruht auf der Bildung von Kieselfluor, Kieselfluormetall, Kieselfluorwasserstoff und Wasser. Um diesen Process zu verstehen, denke man sich ein Glas, welches aus 3 M.-G. Kali und 6 M.-G. Kieselsäure = 3 KO + 6 SiO_3 besteht.

6 M.-G. SiO_3 und 18 M.-G. HF bilden:
6 M.-G. SiF_3 und 18 M.-G. HO; ferner:
6 M.-G. SiF_3 und 6 M.-G. HO bilden:
2 M.-G. 2 SiF_3 + 3 HF und 2 M.-G. SiO_3; endlich:
3 M.-G. KO und 1 M.-G. 2 SiF_3 + 3 HF bilden:
1 M.-G. 3 KF + 2 SiF_3 und 3 M.-G. HO.

Das Endresultat der Reaction ist also: Kieselfluorkalium (3 KF + 2 SiF_3), Kieselfluorwasserstoff (2 SiF_3 + 3 HF), Kieselsäure (2 SiO_3) und Wasser (15 HO), und lässt sich in einer Gesammt-Formel also darstellen:

3 M.-G. KO, 6 M.-G. SiO_3 und 18 M.-G. HF bilden:
1 M.-G. 3 KF + 2 SiF_3, 1 M.-G. 2 SiF_3 + 3 HF, 2 M.-G. SiO_3 und 15 M.-G. HO.

Das gewöhnliche Glas enthält aber ausser kieselsaurem Kali (oder Natron) auch kieselsauren Kalk, mithin muss sich auch Kieselfluorcalcium erzeugen; um indessen die Anschauung des Processes nicht allzu verwickelt zu machen, habe ich den Kalk unberücksichtigt gelassen. Die Aetzung des Glases sieht matt aus, wenn die Flusssäure dampfförmig einwirkt, weil das gebildete (schwerlösliche) Kieselfluorkalium und die (unlösliche) freie Kieselsäure in den gebildeten Vertiefungen haften bleiben. Bei Anwendung flüssiger Flusssäure werden diese beiden Körper aufgelöst und weggewaschen, und die geätzten Stellen erscheinen

dann durchsichtig wie die nicht geätzten. — War der zur Bereitung der Flusssäure angewandte Flussspath kieselerdehaltig, so ist das Präparat durch Kieselfluorwasserstoffsäure verunreinigt, denn es bildet sich Fluorsilicium, welches beim Zusammenkommen mit Wasser die eben genannte Säure erzeugt.

9 M.-G. HF und 3 M.-G. SiO_3 bilden:
3 M.-G. SiF_3 und 9 M.-G. HO; ferner:
3 M.-G. SiF_3 und 3 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $2SiF_3 + 3HF$ und 1 M.-G. SiO_3.

Um die Kieselfluorwasserstoffsäure zu erkennen, setze man entweder die Auflösung eines Barytsalzes hinzu, wodurch eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Kieselfluorbaryum entsteht;

1 M.-G. $2SiF_3 + 3HF$ und 3 M.-G. BaCl bilden:
1 M.-G. $3BaF + 2SiF_3$ und 3 M.-G. HCl.

oder man verdunste etwas von der Flusssäure in einem Platintiegel bis zur Trockne; die Kieselflusssäure zerlegt sich dabei und Kieselerde bleibt zurück.

1 M.-G. $2SiF_3 + 3HF$ und 6 M.-G. HO bilden:
2 M.-G. SiO_3 und 9 M.-G. HF.

Acidum hydrojodicum.*)

(Hydrojodsäure, Jodwasserstoffsäure.)

Formel: $HJ + xHO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge Jod wird mit dem sechsfachen Gewichte reinen Wassers angerieben, das Gemenge in ein hohes schmales Cylinderglas geschüttet und unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe so lange Schwefelwasserstoffgas hineingeleitet, bis vollständige Entfärbung der Flüssigkeit stattgefunden hat und die entstandenen Schwefelklumpen, welche öfters herausgenommen und zerbröckelt werden müssen, im Innern nichts Braunes (freies Jod) mehr zeigen. Zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs bedient man sich am besten des Schwefeleisens, von welchem 4 Theile auf 3 Theile Jod

*) Nicht: hydriodicum, denn in dem lat. Worte Jodum ist das Jot kein Vokal mehr, sondern Consonant; in der Zusammensetzung mit „hydro" darf also das o des letztern eben so wenig gestrichen werden, wie in hydrochlor etc.

erforderlich sind. Die Zerlegung des Schwefeleisens geschieht ganz so, wie es in dem Artikel „Acidum hydrothionicum" beschrieben worden ist. Nun filtrirt man die durch den ausgeschiedenen Schwefel milchige Flüssigkeit, erhitzt sie in einer porcellanenen Schale einige Minuten zum Kochen, um den überschüssig vorhandenen Schwefelwasserstoff zu verjagen, filtrirt, wenn es nöthig ist, wieder und hebt die Säure sogleich in einem mit Glasstöpsel zu verschliessenden Glase auf.

Vorgang. Beim Zusammentreffen von aufgelöstem freiem Jod mit Schwefelwasserstoff (HS) tritt der Wasserstoff des letztern an das Jod zu leicht löslicher Jodwasserstoffsäure zusammen und der Schwefel scheidet sich in blassgelben Flocken aus. Anfangs geht die Reaction langsam, weil das Jod im Wasser sehr schwer löslich ist; sobald sich aber etwas Jodwasserstoffsäure gebildet hat, wird der Process beschleunigt, weil diese Säure weit mehr Jod aufzulösen vermag, als das Wasser, wodurch dann natürlich eine raschere Zersetzung des Schwefelwasserstoffs bewirkt wird. 1 M.-G. (1 Doppelatom) Jod erfordert 1 M.-G. Schwefelwasserstoff:

1 M.-G. J und 1 M.-G. HS bilden 1 M.-G. HJ und S,

und 1 M.-G. HS wird von 1 M.-G. Schwefeleisen (FeS) geliefert. Auf 1586 Theile Jod würden also, der Theorie nach, 550 Theile Schwefeleisen ausreichen: die Erfahrung lehrt aber, dass von letzterem wenigstens 2000 Theile nöthig sind, weil der grössere Theil des Schwefelwasserstoffs unzersetzt entweicht, was sich nicht vermeiden lässt. Um diesen bedeutenden Verlust wenigstens zu verringern, müsste man mit der Darstellung der Jodwasserstoffsäure eine andere Arbeit, zu welcher auch Schwefelwasserstoff gebraucht wird, verbinden, z. B. die Präcipitation eines Metalles. Zu diesem Zwecke wird dann das Glas, worin sich Jod und Wasser befinden, durch eine Glasröhre mit dem andern Gefässe verbunden. Unbequem bleibt aber eine solche Vorrichtung immer, weil man mitunter genöthigt ist, den Schwefel in dem Jodgefässe herauszunehmen und zu zerbröckeln.

Prüfung. Die Jodwasserstoffsäure ist eine farblose Flüssigkeit von saurem Geschmack und stechend saurem Geruch, und vollkommen flüchtig. In festverschlossenen, ganz gefüllten Gefässen verändert sie sich nicht; sind aber die Gefässe nicht ganz voll, oder werden sie geöffnet, dass die Luft hinzutreten kann, so färbt sich die Säure bald gelb und nach und nach immer dunkler. Der Sauerstoff der Luft entzieht nämlich der Säure den

Wasserstoff und bildet Wasser; das dadurch frei gewordene Jod bleibt aber in der übrigen Jodwasserstoffsäure aufgelöst.

1 M.-G. HJ und 1 M.-G. O bilden 1 M.-G. HO und J, und bildet die sogenannte hydrojodige Säure = HJ + J oder HJ_2. War das zur Bildung der Jodwasserstoffsäure benutzte Schwefelwasserstoffgas nicht zuvor gewaschen, so kann die Säure Eisen und Schwefelsäure enthalten. Ersteres bleibt beim Verdunsten der Säure zurück, wird auch durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und Zusatz von Schwefelammonium an dem schwarzen Niederschlage (Schwefeleisen) erkannt. Die Schwefelsäure erweist sich an der auf Zutröpfeln von salpetersaurem Baryt erfolgenden weissen Trübung.

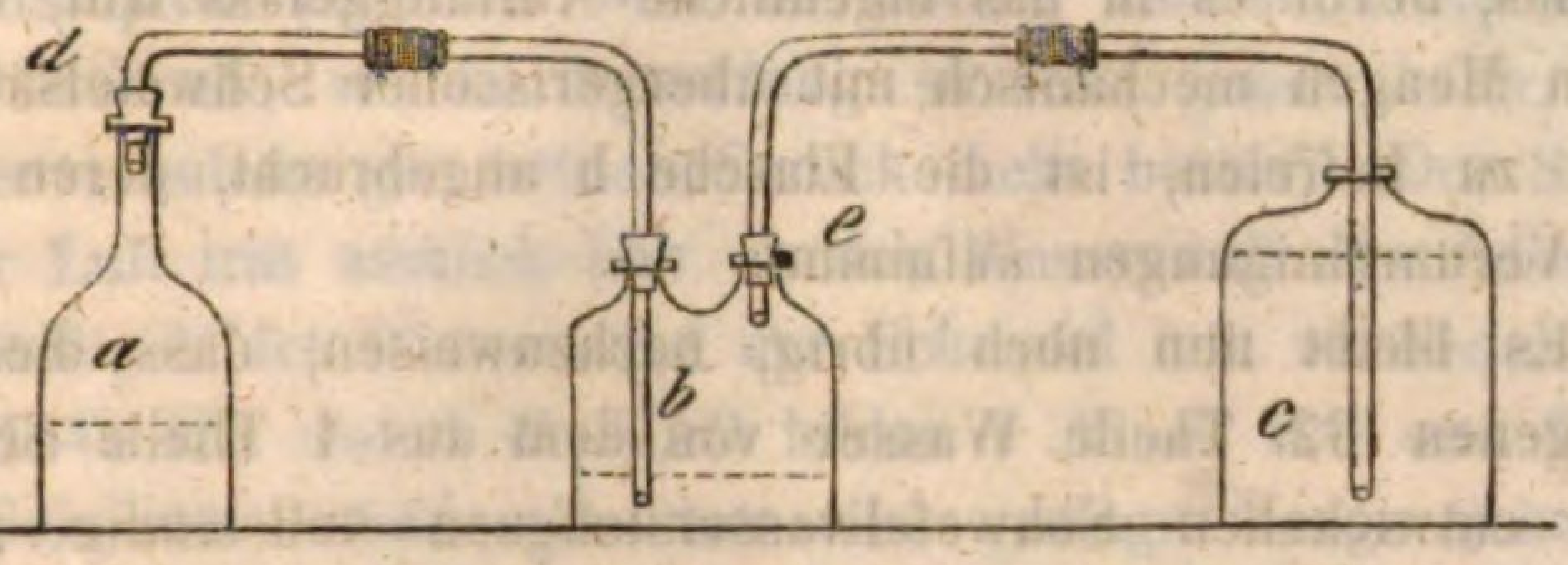
Acidum hydrothionicum.

(Aqua hydrosulphurata. Hydrothionsäure, Schwefelwasserstoffwasser.)

Formel: HS + xHO.

Bereitung. 7 Theile verdünnte Schwefelsäure (in dem Verhältniss von 1 Theil concentrirter Säure und 5 Theilen Wasser bereitet) werden in einen Setzkolben, der wenigstens noch einmal so viel fassen kann, gegossen, und an denselben eine zweihalsige, ein paar Unzen Wasser enthaltende, Flasche mittelst einer zweimal gebogenen Glasröhre so angefügt, dass der kürzere Schenkel der letztern durch einen gut schliessenden Korkstöpsel nur wenig in den Kolben, der längere aber, ebenfalls durch einen Korkstöpsel, bis auf den Boden der zweihalsigen Flasche reicht. In den andern Hals dieser Flasche wird der kürzere Schenkel einer andern, zweimal gebogenen Glasröhre gekittet, deren längerer Schenkel aber bis auf den Boden einer Flasche geleitet, worin sich 32 Theile destillirtes Wasser befinden. Um der leichten Zerbrechlichkeit der Röhren möglichst vorzubeugen, bestehe eine jede derselben aus 2 Stücken, welche durch Streifen oder Röhren von Caoutschuk mit einander verbunden sind. Der beistehende Holzschnitt giebt ein deutliches Bild des ganzen Apparates.

a ist die Entwicklungsflasche, b die Waschflasche, und c die mit dem destillirten Wasser gefüllte Auffangflasche. Nachdem alles



so weit vorgerichtet ist, hebt man den Stöpsel der Flasche a ab, schüttet 1 Theil Schwefeleisen zu der Säure, verschliesst schnell wieder und befördert die schon in der Kälte beginnende Gasentwicklung durch untergelegtes Kohlenfeuer, welches man entweder unmittelbar oder durch ein Sandbad einwirken lässt. Die Oeffnung der Flasche c wird während der Operation mit einem Streifen Blase locker, nicht luftdicht, verschlossen. Sobald keine Gasblasen mehr erscheinen, lüftet man die Stöpsel d und e, und vertheilt den Inhalt der Flasche c in schon bereit stehende 4—8 Unzen haltende Gläser, welche sogleich verkorkt, mit Colophonium versiegelt und in umgekehrter Stellung im Keller aufbewahrt werden.

Statt der reinen verdünnten Schwefelsäure lässt sich auch mit Vortheil der Aetherrückstand benutzen, welchen man bis zu dem spec. Gewicht der verdünnten Schwefelsäure, 1,125, mit Wasser vermischt.

Vorgang. Das Schwefeleisen besteht aus 1 M.-G. Eisen und 1 M.-G. Schwefel = FeS. Kommt dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure zusammen, so wird Wasser zerlegt, der Sauerstoff des letztern oxydirt das Eisen zu Oxydul, welches sich mit der Schwefelsäure vereinigt, und der Wasserstoff des Wassers tritt mit dem Schwefel zu einem Gase, Schwefelwasserstoff, zusammen, welches entweicht. Auf 1 M.-G. Schwefeleisen bedarf man 1 M.-G. Schwefelsäure und 1 M.-G. Wasser:

1 M.-G. FeS und 1 M.-G $SO_3 + HO$ bilden:

1 M.-G. $FeO + SO_3$ und 1 M.-G. HS.

(Das übrige Wasser der verdünnten Schwefelsäure dient insofern zur Beförderung des Processes, als es die Mischung in flüssiger Form erhält.) Auf 550 Theile Schwefeleisen reichen also 613 Theile einfaches Schwefelsäure-Hydrat oder 3678 Theile verdünnte Schwefelsäure vollständig hin; in obigem Verhältnisse findet sich nur unbedeutend mehr Säure, was keinen Nachtheil bringt. Um

das Gas, bevor es in das eigentliche Auffanggefäss tritt, von geringen Mengen mechanisch mit übergerissener Schwefelsäure und Eisen zu befreien, ist die Flasche b angebracht, deren Wasser jene Verunreinigungen aufnimmt.

Es bleibt nun noch übrig, nachzuweisen, dass die vorgeschlagenen 32 Theile Wasser von dem aus 1 Theile Schwefeleisen entwickelten Schwefelwasserstoffgase vollständig gesättigt werden. 1 Th. Schwefeleisen liefert, dem Gewichte nach, 0,38 Th. Gas, dessen spec. Gew. = 1,19 (atm. Luft = 1,0 genommen), oder, welches 650 Mal leichter als das Wasser ist. 1 Raumtheil Wasser nimmt bei mittlerer Temperatur 3 Raumtheile, oder 32 Raumtheile Wasser nehmen 96 Raumtheile Gas auf. Diese 96 Raumtheile wiegen aber 0,147 Theile, denn:

$$650 : 1 = 96 : x = 0,147.$$

Es restiren also von den aus 1 Theil Schwefeleisen dem Gewichte nach gelieferten 0,38 Theilen Gas noch 0,233 Theile (oder 152 Raumtheile), welche verloren gehen, aber nothwendig sind, weil, wie die Erfahrung zeigt, von einer jeden Blase Gas nur ein Theil in dem Wasser zurückgehalten (absorbirt) wird.

Eine kleine Menge Schwefelwasserstoff verliert man auch noch auf andere Weise. Während der Gasentwicklung bemerkt man nämlich in der Entwicklungsflasche über der Flüssigkeit die Wände hie und da mit einem feinen Anfluge von Schwefel überkleidet, welcher zunächst durch Einwirkung der heissen, noch nicht gebundenen Schwefelsäure in Dampfform auf eine Portion Schwefelwasserstoff entstanden ist.

HS und SO_3 bilden:

S, SO_2 und HO.

Die hiedurch mitgebildete schweflige Säure setzt sich aber gleich darauf mit einer andern Portion Schwefelwasserstoff in Schwefel und Wasser um:

SO_2 und 2 M.-G. HS bilden:

3 M.-G. S und 2 M.-G. HO,

und veranlasst also eine neue Ausscheidung von Schwefel.

Der in der Entwicklungsflasche befindliche Rückstand wird aufgehoben, und wenn eine grössere Menge davon vorhanden ist, auf Eisenvitriol, Eisenoxyd u. s. w. benutzt.

Prüfung. Das Schwefelwasserstoffwasser ist farblos, riecht unangenehm nach faulen Eiern, schmeckt schwach hepatisch und reagirt schwach sauer. In nicht ganz gefüllten oder nicht sorg-

fältig verstopften Flaschen wird es milchig und setzt ein weissliches Pulver ab, welche Zersetzung so weit gehen kann, dass das Wasser zuletzt gar keinen Geruch mehr besitzt. Der Sauerstoff der Luft tritt nämlich hier an den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, bildet Wasser und der Schwefel fällt zu Boden.

1 M.-G. HS und 1 M.-G. O bilden 1 M.-G. HO und S. Dieser Schwefel enthält aber stets eine geringe Menge Schwefelwasserstoff chemisch gebunden, besitzt daher auch nicht die gelbe Farbe des gewöhnlichen Schwefels, sondern gleicht der Schwefelmilch. Unterlässt man die Waschung des Gases, so kann in dem Wasser Schwefelsäure seyn, und dann bewirkt Chlorbaryum eine leichte Trübung von schwefelsaurem Baryt.

Anmerkung. Damit das Schwefelwasserstoffwasser einer einmal angebrochenen Flasche seine Wirksamkeit als Reagens längere Zeit hindurch behalte, setze man die verkorkte Flasche umgekehrt in ein Gefäss mit kaltem Wasser, so dass ihr Hals völlig untertaucht.

Acidum lacticum.

(Milchsäure.)

Formel: $C_6H_5O_5 + HO = \bar{L} + HO$.

Bereitung. 100 Theile saurer Molken (stehen dieselben nicht schon zu Gebote, so bereite man sie dadurch, dass man abgerahmte Milch so lange bei mittlerer Temperatur (+ 15—20° C.) in einem offenen Gefässe stehen lässt, bis sie vollständig coagulirt ist, und hierauf durchseihet) giesse man in ein Zuckerglas, welches nur zu $^2/_3$ davon angefüllt wird, löse darin 5 Theile gepulverten Milchzucker auf, wiege sodann eine bestimmte Menge (etwa 12 Theile) krystallisirtes kohlensaures Natron ab, thue dasselbe, nachdem es zerrieben worden, in ein verschliessbares Glas und setze davon so lange in kleinen Portionen zu der Flüssigkeit, bis die freie Säure vollständig abgestumpft ist. Nun stelle man das Zuckerglas an einen Ort, wo die Temperatur nicht unter + 15° C., aber auch nicht über + 25° C. beträgt, sättige nach 1—2 Tagen die entstandene freie Säure wiederum mit der Soda, und fahre damit so lange fort, bis die Flüssigkeit nach 4—5tägigem Stehen keine saure Reaction mehr annimmt. Dieser Zeitpunkt wird eintreten, wenn 11 Theile Soda verbraucht worden sind. Die trübe Flüssigkeit mache man durch einige Tropfen ver-

dünnte Schwefelsäure schwach sauer, setze das Weisse von einem Ei hinzu, koche einmal auf, kolire die klare Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Käse durch dichte Leinwand, verdunste sie anfangs im Sandbade, zuletzt im Wasserbade unter beständigem Umrühren bis zur Consistenz eines weichen Extrakts und ziehe dasselbe mit Weingeist von 90% durch Digestion aus. Die dadurch erhaltene geistige Lösung wird, ohne sie von dem Nichtgelösten zu trennen, nach und nach mit $^1/_3$ vom Gewichte der verbrauchten Soda, concentrirter Schwefelsäure versetzt, das Ganze wohl umgeschüttelt, nach mehrstündiger Ruhe auf ein Seihetuch von Leinwand gebracht, der Rückstand mit Weingeist mehrere Male nachgewaschen und sämmtliche Flüssigkeiten filtrirt. Um aus dieser Auflösung der noch unreinen Milchsäure in Weingeist, letztern wieder zu gewinnen, setze man ihr zuvor etwa 20 Theile Wasser hinzu und ziehe in einer Retorte, in welche man, ausser der geistigen Lösung und dem Wasser, noch $^1/_3$ vom Gewichte der verbrauchten Soda, reinen kohlensauren Kalk gegeben hat, so viel ab, dass noch ungefähr 20 Theile Flüssigkeit zurück sind. Die rückständige (wässerige) Auflösung des milchsauren Kalks wird in eine porcellanene Schale gegossen, so lange gelinde warm gehalten, als sie noch nach Weingeist riecht, heiss filtrirt und einige Tage lang an einen kalten Ort gestellt. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen warzigen Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, letztere weiter verdunstet, abermals zum Krystallisiren hingestellt, und diess so lange fortgesetzt, als noch Salz anschiesst. Die zum zweiten Male erhaltene Mutterlauge ist gewöhnlich sehr dunkel gefärbt und muss vor dem weitern Verdunsten mit frisch geglühter Holzkohle behandelt werden. Sämmtliches Salz beträgt, in gelinder Wärme getrocknet, gewöhnlich etwas mehr als der angewandte Milchzucker, also über 5 Theile. Sollte es nicht völlig weiss seyn, so müsste es noch einmal umkrystallisirt werden. Um daraus die reine Milchsäure abzuscheiden, präcipitirt man die wässerige Auflösung desselben mit Oxalsäure, mit der Vorsicht, dass von letzterer kein Ueberschuss angewandt wird (5 Theile krystallisirter milchsaurer Kalk erfordern 2,06 Theile krystallisirte Oxalsäure), filtrirt vom oxalsauren Kalk ab, verdampft das Filtrat im Wasserbade und hält es darin so lange, als noch ein Gewichtsverlust stattfindet. Wem eine Luftpumpe zu Gebote steht, der thut am besten, sich ihrer zur Entfernung der letzten Antheile Wasser zu bedienen, weil die

concentrirte Säure, wenn sie an freier Luft längere Zeit erwärmt wird, leicht einen Stich ins Gelbliche annimmt. Als Entwässerungsmittel stellt man auf den Teller der Luftpumpe neben die Milchsäure eine Schale mit wasserfreiem salzsaurem Kalk, und erneuert diesen so oft, als er noch frei wird. — 100 Theile Molken liefern, auf die angegebene Weise behandelt, etwa 3 Theile concentrirte Milchsäure.

Wesentlich vereinfacht wird die Arbeit allerdings, wenn man die Saturation der gebildeten Milchsäure, statt mit Soda, direkt mit kohlensaurem Kalke, von dem man 4 Theile (auf 5 Theile Michzucker) gebraucht, vornimmt, weil man dann sogleich den milchsauren Kalk erhält und die Behandlung mit Schwefelsäure umgehen kann. Allein mir scheint dadurch nichts gewonnen, denn man verliert schon sehr an Zeit, weil die verdünnte Milchsäure den kohlensauren Kalk nur äusserst langsam angreift und sich damit sättigt; diesem Uebelstande aber durch Erhöhung der Temperatur abhelfen zu wollen, würde einen noch grössern Nachtheil, nämlich die Umwandlung eines grossen Theils der Milchsäure in Buttersäure, herbeiführen. Schneller als der kohlensaure Kalk sättigt natürlich der Aetzkalk, aber man darf ihn niemals bis zur völligen Abstumpfung der freien Säure hinzusetzen, widrigenfalls sich (durch die Einwirkung des Kalks auf den Käsestoff) ein pestialischer Gestank, wie nach faulem Fleische, entwickelt, welcher erst, nachdem wieder freie Säure aufgetreten ist, etwas erträglicher wird.

Vorgang. Die (Kuh-) Milch besteht wesentlich aus einer wässerigen Auflösung von Milchzucker und Käsestoff, in welcher eine gewisse Menge Fett (Butter) in Form äusserst kleiner Kügelchen durch Hülfe von verhärtetem Käsestoff, der um jedes Kügelchen eine unlösliche Hülle bildet, emulsionsartig aufgeschwemmt ist. Ausserdem enthält die Milch noch: Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia, Eisen mit Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Milchsäure verbunden, welche Salze zusammengenommen, nebst etwas Extractivstoff, noch nicht einmal 1 Proc. betragen, und, eben so wie die Butter, in unserm Falle (zum Zweck der Milchsäure-Bereitung) nicht weiter in Betracht kommen. Die Butter ist durchschnittlich zu 3, der Käsestoff zu 4 und der Milchzucker zu $4\frac{1}{2}$ Procent vorhanden, doch sind diese Verhältnisse der Bestandtheile manchen Variationen unterworfen. In der Regel reagirt die Milch alkalisch, mitunter aber auch schon im

frischen Zustande etwas sauer, indem entweder Alkali oder Säure vorherrscht. Genau genommen rührt die alkalische Reaction nicht von freiem Alkali her, sondern von der Verbindung des Käsestoffs mit dem Alkali, in welcher die Base ihre alkalische Reaction nicht ganz verloren hat. Die freie Säure ist Milchsäure. Stellt man die Milch bei gewöhnlicher Temperatur an die Luft, so nimmt sie (auch wenn sie vorher alkalisch war) nach 1—2 Tagen eine stark saure Reaction an; noch schneller geschieht diess bei Einwirkung einer gelinden Wärme (Kochhitze dagegen verhindert das Sauerwerden), daher schneller im Sommer als im Winter. Zugleich mit dem Sauerwerden nimmt die Milch eine dickliche Beschaffenheit an, sie stockt oder coagulirt. Beide Erscheinungen stehen im innigen Zusammenhange mit einander. Der Käsestoff nämlich, welcher aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel besteht, besitzt eine grosse Neigung sich zu zersetzen; und indem diess geschieht, disponirt er eine Portion Milchzucker = $C_{12}H_{12}O_{12}$ ($C_{12}H_{11}O_{11} + HO$) gleichfalls zur Zersetzung. Letzterer zerfällt dadurch geradezu in 2 M.-G. Milchsäure-Hydrat.

1 M.-G. $C_{12}H_{12}O_{12}$ bildet 2 M.-G. $C_6H_5O_5 + HO$.

Die entstandene Säure tritt an das Alkali, welches an den Käsestoff gebunden ist, in Folge dessen letzterer, als ein in reinem Wasser schwer löslicher Körper, sich ausscheidet, und, da diess in sehr fein vertheiltem Zustande geschieht, die ganze Milch in eine dickliche Masse verwandelt. Das Gerinnen der Milch beruhet also auf der vorhergehenden Bildung freier Säure, welche dann dem aufgelösten Käsestoff sein Auflösungsmittel (das Alkali) entzieht und dadurch seine Niederschlagung veranlasst. Zugleich sondern sich während dem ruhigen Stehen der Milch die Butterkügelchen, wegen ihrer specifischen Leichtigkeit, auf der Oberfläche grösstentheils ab und bilden den sogenannten Rahm. Wird die geronnene Milch auf ein Seihetuch gebracht, so bleiben der ausgeschiedene Käsestoff und der Rahm zurück und eine ziemlich klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die sogenannten Molken, läuft ab. Diese enthält, ausser den Salzen der Milch, den noch nicht zerlegten Milchzucker und eine Portion Käsestoff aufgelöst, auch geringe Antheile Fett im feinsuspendirten Zustande. Ueberlässt man sie sich selbst, so geht, gleichfalls durch die (vorhin erwähnte) Einwirkung des noch aufgelösten Käsestoffs, der übrige Milch-

zucker nicht in Milchsäure, sondern in geistige Gährung über, und bildet Kohlensäure und Alkohol.

1 M.-G. $C_{12} H_{12} O_{12}$ = 4 M.-G. CO_2 und 2 M.-G. $C_4 H_6 O_2$.

Wegen der grossen Verdünnung, worin sich der gebildete Weingeist befindet, und wegen der Gegenwart in Zersetzung begriffener, stickstoffhaltiger organischer Materie geht aber der grösste Theil des Weingeistes, indem er Sauerstoff aus der Luft anzieht, in saure Gährung, in Essigsäure und Wasser über.

1 M.-G. $C_4 H_6 O_2$ und 4 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $C_4 H_3 O_3$ und 3 M.-G. HO.

Dass nicht aller Milchzucker, dass also nicht auch die erste Portion desselben (welche die Milchsäure bildete) der geistigen Gährung unterliegt, erklärt sich aus dem nothwendigen, aber zur Zeit noch nicht gründlich zu beweisenden Umstande, dass, unter übrigens sonst günstigen Verhältnissen, die geistige Gährung nur bei Gegenwart freier Säure eintritt. Stumpft man daher die zuerst gebildete Milchsäure durch eine Base (kohlensaures Natron) ab, so erzeugt sich, vor dem Beginn der geistigen Gährung, erst wieder eine neue Quantität Säure, und wiederholt man dieses Sättigen, so oft es erforderlich ist (alle 1—2 Tage), so wird die geistige Gährung, (die Verwandlung des Milchzuckers in Kohlensäure und Alkohol), wenn auch nicht ganz, doch zum Theil verhindert, eine grosse Portion Milchzucker zu Milchsäure, und diese zu milchsaurem Natron. Hierauf gründet sich das im Eingange vorgeschriebene Verfahren, und auf den Umstand, dass der in den Molken noch aufgelöst befindliche Käsestoff mehr Milchzucker, als die Molken enthalten, zersetzen kann, der Zusatz von Milchzucker. Aus der coagulirten Milch wird gleich anfangs vor der Sättigung mit Natron der ausgeschiedene Rahm (das Fett) und Käse durch Coliren getrennt, weil diese die spätere Reinigung der Flüssigkeit nur erschweren würden.

Die mit Natron gesättigte Flüssigkeit sieht wegen des durch das allmählige Verdunsten ausgeschiedenen und feinzertheilten Käsestoffs sehr trübe aus. Um letztern leicht abscheiden zu können, kocht man mit Eiweiss, macht aber zuvor die Flüssigkeit ein wenig sauer, weil das Eiweiss in einer alkalischen nicht oder nur unvollständig coagulirt. Die nun klare Salzlauge wird durch Verdunsten von dem grössten Theile Wasser befreit und mit starkem Weingeist ausgezogen, welcher das milchsaure Natron nebst etwas extraktiver Materie aufnimmt und die letzten (aufgelösten) An-

theile Käsestoff fast gänzlich zurücklässt. Aus der geistigen Lösung präcipitirt man das Natron durch Schwefelsäure, von welcher $^1/_3$ der angewandten Soda nöthig sind, denn das M.-G. des krystallisirten kohlensauren Natrons beträgt ohngefähr drei Mal mehr als das M.-G. der conc. Schwefelsäure. Die nun in dem Weingeiste frei vorhandene Milchsäure muss zur vollständigen Reinigung an Kalk gebunden werden, von dem wieder $^1/_3$ der angewandten Soda erforderlich ist, weil das M.-G. des kohlensauren Kalks ebenfalls etwa drei Mal kleiner ist als das der krystallisirten Soda. Nach Zusatz von Wasser wird der Weingeist durch Destillation wieder gewonnen. In dem Maasse, als dieser übergeht (nicht früher), sättigt sich die Milchsäure mit dem Kalke in der Retorte. Durch Krystallisation erhält man den milchsauren Kalk in ganz weissen Wärzchen, welche unter starker Vergrösserung als ein Haufwerk von in dichte Büschel vereinigten Nadeln erscheinen, und schwach bitterlich, fast gar nicht salzig schmecken. Er besteht aus $CaO + C_6 H_5 O_5 + 5 HO$, hat also ein M.-G. von 1922. In wässriger Lösung mit einem gleichen M.-G. Oxalsäure zusammengebracht, schlägt sich oxalsaurer Kalk nieder und die Milchsäure wird frei, ohne eine Spur des Niederschlags aufgelöst zu behalten. Die krystallisirte Oxalsäure ($C_2 O_3 + HO + 2 Aq$) hat die Zahl 788; folglich bedürfen 5 Theile milchsaurer Kalk 2,06 Theile Oxalsäure zur vollständigen Zerlegung. Es versteht sich, dass die letzten Antheile Oxalsäure sehr vorsichtig zugesetzt werden müssen, damit die Milchsäure nicht durch jene verunreinigt wird.

Berücksichtigt man die Menge des in 100 Theilen Milch enthaltenen Milchzuckers (4 Theile) und die den Molken neu zugesetzten 5 Theile, so müssten diese 9 Theile Milchzucker, wenn bei ihrer Zersetzung keine weitern Produkte als Milchsäure entständen, 8 Theile wasserfreie Säure liefern. Oben wurde aber schon angedeutet, dass die geistige Gährung, d. h. das Zerfallen eines gewissen Antheils Milchzucker in Kohlensäure und Alkohol nicht verhütet werden kann, weil die Bedingungen dazu schon bei der kleinsten Portion gebildeter Säure vorhanden sind. Vielleicht oder wahrscheinlich zerfällt ein Theil Milchzucker gleichzeitig in noch andere Körper, worüber jedoch erst spätere Untersuchungen entscheiden müssen. Aus der Menge des zur Sättigung verbrauchten krystallisirten kohlensauren Natrons (11 Theile) ergiebt sich, dass 6 Theile Milchsäure entstanden, folglich nur $6^2/_3$ Theile Milchzucker

in diese Säure zerfallen sind. 6 Theile wasserfreie Milchsäure (M.-G. = 1012) sollten ferner 12 Theile krystallisirten milchsauren Kalk geben; man bekommt aber, wegen des nicht zu vermeidenden Verlustes beim Coliren, Ausziehen, Reinigen der Krystalle u. s. w., kaum die Hälfte.

Ferner wurde bereits oben angedeutet, dass die Ueberführung des Milchzuckers in Milchsäure bei nicht zu starker Wärme stattfinden solle. Setzt man nämlich die Flüssigkeit einer Temperatur von 30 oder mehr Graden aus, so geht ein nicht unbedeutender Theil bereits gebildeter Milchsäure wieder verloren, indem sie sich mit Hülfe der Elemente des Wassers in Buttersäure ($C_8\,H_7\,O_3$), Kohlensäure und Wasserstoffgas zersetzt.

2 M.-G. $C_6\,H_5\,O_5$ und 1 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $C_8\,H_7\,O_3$, 4 M.-G. CO_2 und 4 M.-G. H.

Die Buttersäure wird nun auch von dem Alkali gesättigt und dem milchsauren Kalke buttersaurer Kalk beigemengt, letzterer aber daran erkannt, dass beim Uebergiessen des Kalksalzes mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss der die Buttersäure charakterisirende Geruch nach ranziger Butter, besonders beim Erwärmen deutlich hervortritt.

Die Mutterlauge vom milchsauren Kalk, welche keine weissen Krystalle mehr giebt, giesse man nicht weg, sondern verdünne sie mit Wasser, präcipitire den Kalk mit kohlensaurem Natron, filtrire die Auflösung des neu entstandenen milchsauren Natrons vom kohlensauren Kalke ab, verdunste sie vorsichtig zur Trockne und benutze die trockne Masse zur Bereitung des milchsauren Eisenoxyduls (s. diesen Artikel) Man muss sich aber genau bemerken, wie viel kohlensaures Natron zur Fällung des Kalks verwendet wurde, denn hiernach richtet sich die Menge des, zur Zersetzung des in der trocknen Masse enthaltenen milchsauren Natrons, nöthigen Eisenvitriols.

Prüfung. Die reine Milchsäure ist eine farb- und geruchlose sirupartige Flüssigkeit von stark saurem Geschmacke. Ihr spec. Gewicht in diesem concentrirtesten Zustande beträgt 1,215 und ihr Wassergehalt 9,9% oder 1 M.-G Mit Wasser und Weingeist mischt sie sich in allen Verhältnissen klar; Aether nimmt nur wenig davon auf. Wird sie stark erwärmt, so bräunt sie sich und verbreitet saure erstickende Dämpfe, welche ein weisses Sublimat bilden, das aus $C_6\,H_4\,O_4$ besteht und Metamilchsäure oder Lactid genannt worden ist. Eine etwaige Verunreinigung der Milchsäure

mit Essigsäure oder Buttersäure giebt der Geruch entweder schon in der Kälte oder beim gelinden Erwärmen zu erkennen.

Acidum meconicum.

(*Meconsäure*, *Opiumsäure*.)

Formel: $C_7H_2O_7 + 3HO = \bar{M}e + 3HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge Opium wird in feine Scheiben zerschnitten, mit dem Vierfachen seines Gewichts destillirtem Wasser in gelinder Wärme 24 Stunden lang digerirt, ausgepresst und dann noch zweimal eben so mit neuem Wasser behandelt. Sämmtliche durch Absetzen und Coliren geklärte Auszüge werden so lange mit ätzendem Ammoniak versetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht, dieser auf einem Filter gesammelt, die abgelaufene gelbliche Flüssigkeit aber in einer porcellanenen Schale vorsichtig bis zur Sirupsdicke verdunstet, mit einer concentrirten Auflösung von salzsaurem Kalk, dessen Menge $^1/_{16}$ des angewandten Opiums beträgt, vermischt, damit aufgekocht und zum Abkühlen hingestellt. Nach eintägigem Stehen wird die zum Theil erstarrte Masse mit kaltem Wasser gewaschen, der rückständige neutrale mekonsaure Kalk gepresst, getrocknet und gewogen. 1 Theil desselben reibt man mit 10 Theilen Wasser, welches zuvor bis auf $+ 60^0$ C., *aber nicht höher*, erhitzt ist, an, setzt so lange Salzsäure von 1,130 spec. Gew. hinzu, bis der mekonsaure Kalk sich (bis auf etwas Gyps) aufgelöst hat und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt saurer mekonsaurer Kalk heraus, welcher gesammelt, in warmem Wasser gelöst und mit halb so viel Salzsäure versetzt wird, als der neutrale mekonsaure Kalk wog. Nachdem das Ganze nun noch $^1/_2$ Stunde lang einer Temperatur von $+ 60^0$ C. ausgesetzt worden, lässt man erkalten, worauf die Mekonsäure herauskrystallisirt. Nachdem durch *gelindes* Verdunsten der Mutterlauge u. s. w. alle Säure gewonnen ist, löst man sie in warmem Wasser, wobei noch eine Portion Gyps ausgeschieden wird, filtrirt die Lösung und befördert sie zur Krystallisation. Die Ausbeute ist gering; ich erhielt $^1/_{32}$ vom Gewicht des angewandten Opiums.

Vorgang. Die Mekonsäure ist im Opium an Morphin gebunden; um letzteres bei der Darstellung der Säure nicht zu ver-

lieren, fällt man dasselbe aus den wässrigen Auszügen des Opiums mit Ammoniak (wodurch mekonsaures Ammoniak entsteht), und verarbeitet es auf die bei „Morphium" angegebene Weise weiter. Wird die abfiltrirte, das mekonsaure Ammoniak enthaltende Flüssigkeit, nachdem sie durch Verdunsten concentrirter gemacht ist, mit salzsaurem Kalk versetzt, so entstehen salzsaures Ammoniak und mekonsaurer Kalk, welcher als ein schwerlösliches Salz herauskrystallisirt. Zusatz von Salzsäure erzeugt gleichfalls schwerlöslichen *sauren* mekonsauren Kalk und leichtlöslichen salzsauren Kalk. Der dabei sich ausscheidende Gyps ist nicht etwa schon im Opium enthalten, sondern hat sich erst aus der darin ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure (die Alkaloide des Opiums sind nämlich an Mekonsäure und Schwefelsäure gebunden) und dem den Auszügen zugesetzten Kalksalze gebildet. Bei der zweiten Behandlung mit Salzsäure zerfällt der saure mekonsaure Kalk in salzsauren Kalk und freie Mekonsäure. Die genaue Beobachtung einer die Kochhitze des Wassers nicht erreichenden Temperatur ist darum unerlässlich, weil die Auflösung der Mekonsäure, sowohl im freien Zustande, wie auch als saures Kalksalz, beim Kochen zerlegt und unter Entwicklung von Kohlensäure in eine neue Säure, Komensäure $= C_{12}H_4O_{10}$ umgewandelt wird:

2 M.-G. $C_7H_2O_7$ bilden:
1 M.-G. $C_{12}H_4O_{10}$ und 2 M.-G. CO_2.

Ferner darf man sich, wenn das Präparat farblos werden soll, nur des reinen destillirten Wassers bedienen, weil das gemeine in der Regel eisenhaltig ist, wodurch rothes mekonsaures Eisenoxyd entsteht, was der Säure einen Stich ins Röthliche oder Bräunliche ertheilt. Aus gleichem Grunde sollte das anzuwendende Filtrirpapier zuvor mit sehr verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, um ihm die letzten Spuren von Eisen zu entziehen.

Prüfung. Die reine Mekonsäure bildet farblose glimmerartige Blättchen, die aber wegen einer Spur Eisen (s. oben) häufig einen Stich ins Röthliche oder Bräunliche haben. Sie ist geruchlos, schmeckt sauer, kühlend, hintennach etwas bitterlich, verliert in der Wärme ihr Wasser, schmilzt, noch weiter erhitzt, und verflüchtigt sich unter Bildung von Kohlensäure, Wasser und einer neuen Säure, Brenzmekonsäure $= C_{10}H_3O_5$.

2 M.-G. $C_7H_2O_7$ bilden:
1 M.-G. $C_{10}H_3O_5$, 4 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. HO.

Die Mekonsäure löst sich in Wasser sowie in Weingeist ziemlich leicht auf. Zu ihren ausgezeichneten Charakteren gehört noch, dass sie mit dem Eisenoxyd eine blutrothe in Wasser lösliche Verbindung giebt; doch theilt sie diese Eigenschaft mit einigen andern organischen Säuren, z. B. der Essigsäure.

Acidum molybdaenicum.

(Molybdänsäure.)

Formel: MoO_3.

Bereitung. a) *Aus dem Molybdänglanz.* Derselbe wird fein gepulvert und in einem flachen irdenen Gefässe über Kohlenfeuer so lange unter beständigem Umrühren erhitzt (geröstet), als sich noch schweflige Säure entwickelt. Die graue Masse digerirt man in einem Glaskolben mit ihrem vierfachen Gewichte starkem Königswasser (aus 4 Th. Salzsäure von 1,130 und 1 Th. Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. gemischt), filtrirt nach erfolgter Auflösung, dampft das Filtrat in einer porcellanenen Schale zur Trockne ab und erhitzt die trockne grünlichblaue Masse in einem porcellanenen Tiegel so lange, bis keine sauren Dämpfe mehr fortgehen. Der nun gelbgraue Rückstand wird mit seinem vierfachen Gewichte flüssigen Aetzammoniaks mehrere Tage lang in Berührung gelassen; was sich bis dahin nicht gelöst hat (gewöhnlich Eisenoxyd), abgesondert, die meist (durch etwas Kupferoxyd) blassblau gefärbte Auflösung so lange tropfenweise mit Schwefelammonium versetzt, als dadurch ein schwarzer Niederschlag entsteht, abermals filtrirt und durch Verdampfen krystallisirt, wodurch man schöne farblose prismatische Krystalle von molybdänsaurem Ammoniak*) erhält, oder, will man von letzterm keinen Gebrauch machen, zur Trockne gebracht. Das trockne Salz wird endlich im Platintiegel einer *langsam* gesteigerten Hitze ausgesetzt, wobei es zuerst stark dekrepitirt, dann graublau, nach und nach gelb und in schwacher Rothglühhitze dunkelgelb wird. Bleibt, sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist, die Rothglühhitze schwach, so schmilzt das gelbe Pulver nicht

*) Die wässrige, nöthigenfalls mit einem kleinen Zusatze von Ammoniakliquor bewirkte Auflösung dieses Salzes bildet das bekannte Reagens au Phosphorsäure.

sondern ballt sich höchstens ein wenig zusammen, verflüchtigt sich auch nicht im Geringsten. Beim Erkalten verwandelt sich die dunkelgelbe Farbe in Weiss mit einem Stich ins Gelbe, ganz so, wie sich reines Zinkoxyd während und nach dem Glühen verhält. Spielt nach dem Erkalten die Farbe der Säure ins Graue, so muss die Säure noch eine Zeit lang unter Umrühren schwach geglühet werden. — Von schönerm Ansehen als durch Glühen, erhält man die Molybdänsäure, wenn das Ammoniaksalz in wenig Wasser aufgelöst und mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt wird; es sondern sich nach einiger Zeit schöne, blendendweisse Krystallgruppen aus, die wasserfrei sind, aber einen geringen Antheil (gegen 6 pCt.) Ammoniak hartnäckig zurückbehalten.

b) *Aus dem Gelbbleierze.* Man vermengt dasselbe im feingepulverten Zustande mit seinem gleichen Gewichte gepulverter calcinirter Soda, schüttet das Gemenge in einen gusseisernen Tiegel, der so geräumig ist, dass er nur zur Hälfte davon angefüllt wird, erhitzt zwischen Kohlenfeuer bis zur lebhaften Rothglühhitze, unterhält die geschmolzene Masse etwa $^1/_2$ Stunde lang im Fluss und giesst sie dann in einen eisernen Kessel oder Mörser aus.

Die erkaltete und gröblich gestossene Masse kocht man in einem eisernen Kessel mit Wasser, filtrirt die Lauge, wäscht den Rückstand mit Wasser nach, übersättigt die vereinigten Filtrate stark mit roher Salpetersäure, verdampft bis nahe zur Trockne, verdünnt die Salzmasse wieder mit ihrem zehnfachen Gewichte Wasser, lässt absetzen, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn so lange, bis das Waschwasser farblos abläuft und mit Schwefelcyankalium keine röthliche Farbe mehr annimmt und trocknet ihn.

Die weitere Behandlung, nämlich mit Aetzammoniak, dann nöthigenfalls mit Schwefelammonium, geschieht ganz so, wie es unter a) angegeben worden ist.

Die Ausbeuten an reiner Säure aus beiden Mineralien sind je nach der Reinheit der letztern sehr verschieden; wurden gute ausgesuchte Stücke in Arbeit genommen, so erhält man von 1 Theil Molybdänglanz $^3/_4$, und von 1 Theil Gelbbleierz $^1/_3$.

Vorgang. a) Das Rösten des Molybdänglanzes, welcher aus Schwefelmolybdän nach der Formel MoS_2 besteht, hat zum Zweck, den Schwefel zu entfernen, welcher dabei durch den Sauerstoff

der Luft in flüchtige schweflige Säure (SO_2) verwandelt wird, während sich das Molybdän nach und nach in Oxyd und endlich in Säure verwandelt. Es würde indessen eine sehr langwierige Operation seyn, den Schwefel auf diesem Wege *ganz* auszutreiben, daher wird der Rückstand, sobald sich kein merklicher Geruch nach schwefliger Säure mehr wahrnehmen lässt, mit Königswasser behandelt. Das Königswasser ist bekanntlich eine Mischung von Salzsäure und Salpetersäure; sobald diese beiden Säuren zusammenkommen, zerlegen sie sich gegenseitig in Stickoxyd, Chlor und Wasser:

3 M.-G. ClH und 1 M.-G. NO_5 bilden:
1 M.-G. NO_2, 3 M.-G. Cl und 3 M.-G. HO.

Genauer gesagt verbindet sich das Stickoxyd im Momente seines Freiwerdens mit 1 oder 2 M.-G. Chlor zu eigenthümlichen Körpern, so dass nur 2 oder 1 M.-G. Chlor ganz frei bleiben; diese NO_2Cl oder NO_2Cl_2 zerfallen aber gleich wieder, wenn die Säuremischung auf Metalle u. dgl. einwirkt.

Kommt nun das geröstete Schwefelmolybdän in diese Mischung, so bewirkt die gleichzeitige Verwandtschaft des letztern zum Sauerstoff und des Chlors zum Wasserstoff eine Zerlegung von Wasser, das Molybdän wird vollständig in Molybdänsäure verwandelt, der Schwefel in Schwefelsäure oder als solcher ausgeschieden, das Chlor in Salzsäure, und mit der Salzsäure entweicht in der Hitze das Stickoxyd, welches, sobald es an die Luft tritt, zu Untersalpetersäure (NO_4) höher oxydirt in gelbbraunen Dämpfen erscheint. Erst beim Abdampfen zur Trockne, und noch mehr beim starken Erhitzen der trocknen Masse entweicht auch die Schwefelsäure und der etwa ausgeschieden gewesene Schwefel. Die rückständige Molybdänsäure würde jetzt als rein zu betrachten seyn, wenn die Mineralien vollkommen frei von fremdartigen Beimischungen wären; da diess aber fast niemals der Fall ist, so erfordert sie eine neue Behandlung. Das Ammoniak lässt beim Auflösen der Säure das Eisenoxyd zurück; etwa vorhandenes Kupferoxyd löst sich aber mit auf und muss durch Schwefelammonium herausgefällt werden. Das Erhitzen des molybdänsauren Ammoniaks hat zum Zweck, das Ammoniak zu entfernen, jedoch entweicht dasselbe dabei nie ganz unzersetzt; der nächste Beweis liegt darin, dass das Salz seine Farbe sehr bald in Graublau verändert, was von der theilweisen Reduction der Molybdänsäure zu blauem molybdänsauren Molybdänoxyd

($MoO_2 + 4MoO_3$) durch den Wasserstoff eines Theils Ammoniak herrührt.

15 M.-G. MoO_3 und 1 M.-G. NH_3 bilden:
3 M.-G. $MoO_2 + 4MoO_3$ und 1 M.-G. N.

Die Zersetzung des molybdänsauren Ammoniaks in der Hitze muss ganz allmählig geschehen, denn wenn man rasch erhitzt, so geräth das Salz, sobald es graublau geworden ist, sogleich in Fluss; aus dem Geschmolzenen löst dann Ammoniak die Molybdänsäure auf und lässt schwarzbraunes Molybdänoxyd zurück. — Beim Zusammenbringen von molybdänsaurem Ammoniak und Essigsäure bildet sich essigsaures Ammoniak und die Molybdänsäure scheidet sich krystallinisch aus.

b) Das Gelbbleierz besteht aus gleichen M.-G. Bleioxyd und Molybdänsäure $= PbO + MoO_3$, enthält aber häufig (zumal dasjenige von Garmisch in Oberbayern) noch verschiedene fremdartige Substanzen, wie Eisenoxyd, Quarz, kohlensauren Kalk, die sich auf mechanischem Wege nicht beseitigen lassen, übrigens der Gewinnung der Molybdänsäure nicht sehr hinderlich sind, wenn sie nicht allzustark in's Gewicht fallen. Man thut daher gut, das rohe Mineral durch Handscheidung soviel als möglich von den fremden Beimengungen zu befreien, bevor man es in Arbeit nimmt.

Beim Schmelzen des molybdänsauren Bleioxyds mit kohlensaurem Natron tritt die Molybdänsäure an das Natron, die Kohlensäure entweicht und das Bleioxyd scheidet sich aus, wird aber durch die Berührung mit der innern Fläche des eisernen Tiegels grösstentheils oder ganz zu metallischem Blei reducirt. Durch diesen Einfluss der Substanz des Tiegels auf das Bleioxyd wird der ganze Process, sowohl der Schmelzung als auch der Zersetzung des Gelbbleierzes wesentlich beschleunigt. Ein hessischer Tiegel wäre schon desshalb weniger zu empfehlen, abgesehen davon dass er wegen theilweisen Zusammenschmelzens mit der Soda zu kieselsaurem Natron hier ganz unzulässig ist. Enthält das Gelbbleierz Kieselerde, so vereinigt sich diese ganz oder zum Theil ebenfalls mit dem Natron. Die geschmolzene Masse besteht also aus molybdänsaurem Natron, metallischem Blei, Bleioxyd, möglicherweise kieselsaurem Natron nebst den übrigen Verunreinigungen des Gelbbleierzes (Eisenoxyd, kohlens. Kalk etc.) und überschüssigem kohlensaurem Natron.

Wasser zieht aus der geschmolzenen Masse das molybdänsaure Natron nebst dem überschüssigen kohlensauren Natron, auch

kieselsaures Natron und etwas Eisenoxyd. Das letztere gibt sich in der filtrirten Salzlauge gleich dadurch zu erkennen, dass sie beim Uebersättigen mit Salpetersäure gelb wird. Bei dieser Uebersättigung scheidet sich noch wenig Molybdänsäure aus; vollständiger erfolgt die Ausscheidung erst, wenn die saure Lauge fast zur Trockne gebracht worden ist. Das Auswaschen bezweckt die Entfernung des gebildeten salpetersauren Natrons; hierbei geht auch ein wenig Molybdänsäure verloren, weil sie in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Um daher das Waschen nicht ungebührlich lange fortzusetzen, d. h. um zu erfahren wann das salpetersaure Natron entfernt ist, wartet man den Zeitpunkt ab, wo das Waschwasser kein Eisen mehr enthält.

Die soweit erhaltene Molybdänsäure enthält noch Kieselerde Eisenoxyd, mitunter auch Spuren von Kupferoxyd. Beim Auflösen in Aetzammoniak bleibt die Kieselerde und das Eisenoxyd zurück. Im Uebrigen gilt hier in Bezug auf Erklärung alles, was unter a) noch gesagt worden ist.

Prüfung. Die Molybdänsäure bildet ein weisses geruchloses Pulver oder kleine Nadeln von schwach metallischem Geschmacke, wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiss. Einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, bilden sich erst auf der Oberfläche weisse, perlmutterglänzende, krystallinische Efflorescenzen, dann schmilzt sie, unter Ausstossen von weissen Dämpfen, zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche langsam, aber vollständig verdampft; lässt man hingegen das Liquidum erkalten, so gesteht es zu einer weissen, krystallinischen, perlmutterglänzenden Masse. In Wasser ist die Säure schwer löslich; die Auflösung röthet das Lackmuspapier. Spielt die Farbe der Säure ins Graue, so enthält sie von der oben erwähnten blauen Verbindung, ist dann folglich noch nicht vollständig oxydirt und hinterlässt beim Schütteln mit Aetzammoniak einen Rückstand. Dieser Fehler kann durch anhaltendes Glühen bei Zutritt der Luft verbessert werden.

Acidum nitricum.

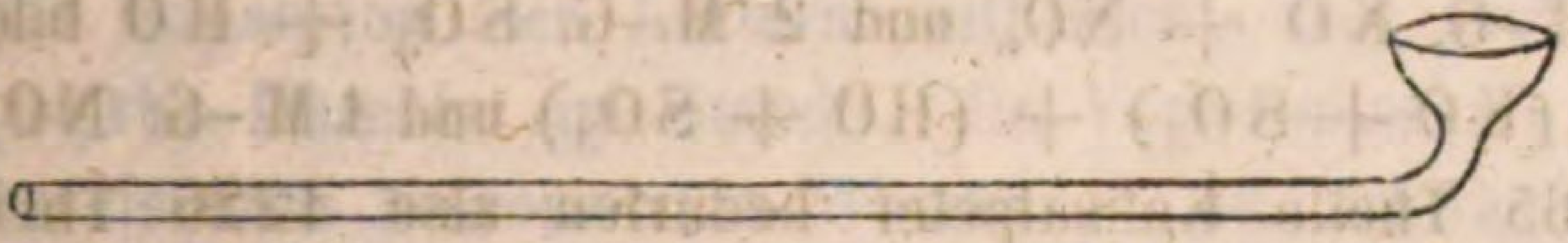
(Spiritus nitri acidus. Salpetersäure, Scheidewasser, Salpetergeist.)

Formel der concentrirtesten: $NO_5 + HO$.

Formel der concentrirten: $NO_5 + 5\,HO$.

Bereitung a) *der concentrirtesten oder des ersten Hydrats.* Diese, auch *rauchende Salpetersäure* genannt (obgleich die Eigen-

schaft zu rauchen ihr nicht ausschliesslich zukommt, sondern der folgenden (b) auch angehört) wird am besten aus dem Kalisalpeter destillirt. In eine Glasretorte gebe man 12 Theile gepulverten (gekörnten) Kalisalpeter, setze dieselbe in eine Sandkapelle, giesse 12 Theile conc. Schwefelsäure hinzu und destillire, bei gegen das Ende verstärktem Feuer, so lange in eine geräumige gut abzukühlende Vorlage, bis keine Säure mehr aus dem Retortenhalse abtropft. Das Ende der Arbeit erkennt man auch daran, dass der Inhalt der Retorte ruhig fliesst. Die Retorte braucht zu diesem Behufe nicht tubulirt zu seyn; damit aber der Hals derselben beim Hineingiessen der Schwefelsäure nicht verunreiniget werde, giesse man die Säure vermittelst eines langhalsigen, aber rechtwinklig gebogenen Trichters



ein. Die Vorlage wird nicht fest lutirt, sondern so weit vorgeschoben, dass die Mündung ihres Halses dicht um den Hals der Retorte schliesst, weil erstens die Flüchtigkeit der Salpetersäure nicht so gross ist, dass dadurch ein erheblicher Verlust entsteht, und zweitens einer kleinen Portion Dämpfe der Ausgang nicht verwehrt werden kann, welche dann doch jede Verkittung zerfressen würden. Die Mündung des Retortenhalses reiche am besten bis fast in die Mitte des Bauches der Vorlage. — Das Destillat wiegt gegen $7^3/_4$ Theile.

Der Natronsalpeter (Chilisalpeter) eignet sich nicht so gut zur Bereitung des ersten Hydrats der Salpetersäure, weil das Gemisch sehr stark aufschäumt, so dass, um nur kleine Mengen zu gewinnen, sehr geräumige Gefässe angewandt werden müssen, während der Kalisalpeter sich ganz ruhig zersetzt.

b) *der concentrirten oder des zweiten Hydrats.* Hiezu bedient man sich zweckmässig des billigern Natronsalpeters. $10^1/_2$ Theile dieses Salzes, sowie es im Handel vorkommt, werden, nachdem die zusammengebackenen Klumpen zwischen den Händen zerdrückt und die meistens eingemengten Holzstückchen, Samen u. dgl. entfernt sind, in einer Retorte mit einem Gemisch aus 12 Theilen concentr. Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser übergossen und, wie unter a) angegeben, aus dem Sandbade destillirt. Die Zersetzung erfolgt unter unbedeutendem

Aufschäumen. Die Ausbeute beträgt 11 Theile, d. h. ein wenig mehr als der angewandte Salpeter.

Da bei dieser Destillation die stärkere Säure zuerst kommt, so kann man, um sie besonders zu gewinnen, die Vorlage wechseln, wenn etwa das erste Drittel übergegangen ist.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass man durch Verdünnen der nach den eben gegebenen Vorschriften bereiteten Säuren mit Wasser, Säuren von beliebiger Stärke erhalten kann.

Vorgang. Der Kalisalpeter besteht aus gleichen Mischungsgewichten Kali und Salpetersäure ohne Wasser $= KO + NO_5$. Gleich dem Kochsalz und aus denselben Gründen (s. Salzsäure) wird er in der Hitze des Sandbades nur durch 2 M.-G. Schwefelsäure vollständig zerlegt:

1 M.-G. $KO + NO_5$ und 2 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. $(KO + SO_3) + (HO + SO_3)$ und 1 M.-G. $NO_5 + HO$.

1265 Theile Kalisalpeter bedürfen also 1226 Theile conc. (engl.) Schwefelsäure, was — in Berücksichtigung, dass die käufliche Schwefelsäure fast immer etwas mehr Wasser enthält als das einfache Hydrat — mit gleichen Theilen übereinstimmt. Dieser grössere Wassergehalt ist aber auch zugleich Ursache, dass das Destillat, welches von 12 Theilen Salpeter kaum $7^1/_2$ Theil betragen sollte, wenigstens $7^3/_4$ Theile wiegt. Besonders zu Anfang der Destillation und gegen das Ende derselben entwickeln sich dicke braungelbe Dämpfe, welche zum Theil entweichen, grösstentheils aber von dem übrigen Destillate aufgenommen werden und dasselbe gelb färben. Sie rühren her von der Zersetzung eines Theils Salpetersäure, und verdanken ihre Entstehung in beiden Fällen ein und derselben Ursache. Zu Anfange nämlich, wo noch viel freie Schwefelsäure und erst wenig Salpetersäure vorhanden ist, überwiegt die wasseranziehende Kraft der erstern die der letztern, die Salpetersäure kann aber ohne Wasser nicht leicht bestehen, sondern zerfällt, sobald es ihr genommen wird oder sie, beim Austritt aus einer Verbindung, sich nicht damit vereinigen kann, in braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure (NO_4) und in Sauerstoffgas. Was Anfangs die Schwefelsäure, das bewirkt gegen das Ende der Destillation das saure schwefelsaure Natron.

Das in der Retorte befindliche saure schwefelsaure Kali wird entweder als solches verwendet, oder durch Sättigen mit Potasche in neutrales schwefelsaures Kali umgewandelt.

Warum sich der Natronsalpeter schwieriger als der Kalisal-

peter durch conc. Schwefelsäure zerlegen lässt, hat folgenden Grund. Das doppeltschwefelsaure Kali ($KO + SO_3$, $HO + SO_3$) nimmt beim Krystallisiren kein Wasser auf, das doppeltschwefelsaure Natron ($NaO + SO_3$, $HO + SO_3$) dagegen verbindet sich mit 3 M.-G. Krystallwasser. Sobald sich bei der Destillation des Natronsalpeters mit conc. Schwefelsäure etwas doppeltschwefelsaures Natron gebildet hat, so sucht dieses der ausgeschiedenen (wasserhaltigen) Salpetersäure, wie auch der noch verhandenen freien Schwefelsäure Wasser zu entziehen und es zu binden, wodurch ein gewisser Grad von Trockenheit in der Masse entsteht. Diese letztere wird sich also, da die Einwirkung der Schwefelsäure und die Entwicklung von mehr oder weniger zerlegter Salpetersäure ununterbrochen, wenn gleich langsamer fortdauern, durch die Expansion der letztern aufblähen, und erst eine anhaltend starke Hitze ist im Stande, die Verwandtschaft des doppeltschwefelsauren Natrons zum Wasser so zu schwächen, dass endlich doch eine völlige Zerlegung des Natronsalpeters erfolgt.

Der *Vorgang bei der Bereitung der concentrirten Salpetersäure* aus dem Natronsalpeter ist dem vorigen ganz gleich.

1 M.-G. $NaO + NO_5$ und 2 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. ($NaO + SO_3$, $HO + SO_3$) und 1 M.-G. $NO_5 + HO$.

1065 Theile salpetersaures Natron bedürfen also 1226 Theile Schwefelsäure-Hydrat, oder $10^1/_2$ Theile des erstern, 12 Theile der letztern. Was der käuflichen Schwefelsäure an Concentration abgeht, wird durch das dem Salze anhängende hygroskopische Wasser so ziemlich compensirt. Die zum Verdünnen der Schwefelsäure noch hinzugefügten 3 Theile Wasser betragen ohngefähr so viel, als das doppeltschwefelsaure Natron zum Krystallisiren bedarf, d. h. 3 M.-G.; dadurch wird die gegenseitige Reaction befördert und das Gemisch in der Retorte gehörig flüssig erhalten, und diess ist, wie auch schon oben erklärt, der Grund, warum der Natronsalpeter mit einer so weit verdünnten Säure leichter zu destilliren ist. Das Destillat ist daher, weil dieses absichtlich zugesetzte Wasser doch zuletzt auch mit übergeht, nicht das erste Hydrat ($NO_5 + HO$), sondern — mit Berücksichtigung des hygroskopischen Wassers vom Natronsalpeter und des mehr als 1 M.-G. betragenden Wassers der Schwefelsäure (s. den Artikel „Schwefelsäure") — das zweite Hydrat ($NO_5 + 5\,HO$), und wiegt 11 Theile, worin $7^1/_3$ Th. des ersten Hydrates enthalten sind. Man sieht also, dass sich bei Anwendung des Natronsalpeters zu

dem billigern Preise dieses Salzes noch der vortheilhafte Umstand gesellt, einer grösseren Ausbeute versichert zu seyn, denn $10^1/_2$ Th. käuflicher Natronsalpeter liefern ja ebensoviel Säure als 12 Theile des besten Kalisalpeters.

Das von der Destillation des Natronsalpeters rückständige doppeltschwefelsaure Natron wird, wie es in dem Artikel „Acid. hydrochloric.“ angegeben ist, auf Glaubersalz verwendet.

Prüfung. Das erste Hydrat der Salpetersäure bildet (wegen beigemischter Untersalpetersäure) eine dunkelgoldgelbe, an der Luft gelbe Dämpfe ausstossende Flüssigkeit von 1,52 spec. Gewicht; die mit der käuflichen conc. Schwefelsäure dargestellte Säure ist aber selten dichter als 1,50. Das zweite Hydrat ist ebenfalls (wegen beigemischter Untersalpetersäure) gewöhnlich gelblich gefärbt, raucht gleichfalls an der Luft und besitzt ein spec. Gewicht von 1,41. Durch Aufkochen wird die Untersalpetersäure ausgetrieben, beide Säuren sind dann farblos und bilden in Berührung mit der Luft *weisse* Dämpfe. Dieses Dampfen beruht auf der grossen Begierde der Säuren, noch mehr Wasser anzuziehen; sobald sie dasselbe als Dunst (in der Luft) antreffen, verdichten sie ihn, sich damit vereinigend, zu feinen Bläschen; der Dampf ist also eine Verbindung der Säure mit Wasser in Form feiner Bläschen. Die farblose Säure riecht schwach eigenthümlich, aber die gefärbte erstickend scharf, schmeckt sehr sauer, zerstört organische, besonders thierische Stoffe leicht und färbt sie gelb, und verflüchtigt sich in der Hitze vollständig. Ausser der Untersalpetersäure kann sie als Verunreinigungen enthalten: Chlor, Schwefelsäure, Jod. Die Untersalpetersäure erkennt man, wie schon angegeben, an der gelblichen Farbe der Säure, und an den gelben Dämpfen, welche sie beim Erhitzen ausstösst. Ferner daran, dass durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung erzeugt wird; indem nämlich die Untersalpetersäure den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs zu Wasser oxydirt, scheidet sich der Schwefel aus. — Die Schwefelsäure, welche durch Ueberspritzen der Masse in der Retorte oder durch sonstige Unvorsichtigkeit beim Arbeiten in die Salpetersäure gelangt, entdeckt eine Auflösung von salpetersaurem Baryt in der mit 4 Theilen Wasser verdünnten Säure an dem weissen Niederschlage. Die Säure muss desshalb mit Wasser verdünnt werden, weil sie im conc. Zustande der Auflösung des salpetersauren Baryts das Wasser entziehen und *letzteren* niederschlagen würde, wenn auch keine Schwefel-

säure vorhanden wäre. — Chlor rührt von einem Gehalte des Salpeters an Chlorkalium oder Chlornatrium her; diese beiden Chlormetalle geben durch die Einwirkung der Schwefelsäure und Zersetzung des Wassers (s. Salzsäure) ihr Chlor als Chlorwasserstoff aus, letzterm wird aber in Berührung mit Salpetersäure der Wasserstoff entzogen, wodurch salpetrige Säure, Wasser und freies Chlor entstehen. Salpetersaures Silber entdeckt das Chlor an dem bekannten weissen käsigen, in Ammoniak löslichem Niederschlage. — Jod kommt als jodsaures Natron und Jodnatrium zuweilen im Chilisalpeter vor. Bei der Destillation dieses Salpeters treten also Salpetersäure, Jodsäure und Jodwasserstoffsäure auf, die beiden letztern Säuren bilden durch gegenseitige Zersetzung Wasser und Jod,

1 M.-G. JO_5 und 5 M.-G. HJ bilden:

5 M.-G. HO und 6 M.-G. J,

welches theils durch die Salpetersäure wieder zu Jodsäure oxydirt wird und zurückbleibt, theils frei übergeht. Die jodhaltige, bräunlich gefärbte Salpetersäure entfärbt sich durch längeres Stehen, indem das freie Jod nach und nach von der Salpetersäure zu Jodsäure oxydirt wird; diese Oxydation geht jedoch sehr langsam von Statten, daher man in einer solchen Säure fast immer noch freies Jod wird nachweisen können, was wie beim Chlor mit salpetersaurem Silber geschieht, welches dann aber einen blassgelben, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag erzeugt. Da aber eine solche jodhaltige Säure in der Regel auch durch Chlor verunreinigt ist, so überzeugt man sich kürzer und augenfälliger von der Gegenwart des freien Jods dadurch, dass man die Säure mit der dreifachen Menge Wassers verdünnt und etwas Stärkekleister hinzufügt, wo dann nach kurzer Zeit eine mehr oder weniger blaue Färbung — Bildung von Jodstärkmehl — eintreten wird. Tritt die Reaction mit Stärkekleister nicht ein, so kann das Jod als *Jodsäure* vorhanden seyn. Um diess zu entscheiden, setzt man derselben Probe unter beständigem Umrühren tropfenweise schweflige Säure hinzu; es wird sich dann, im bejahenden Falle, nach einem gewissen Zusatze eine blaue oder violette Färbung zeigen. Die schweflige Säure reducirt nämlich die Jodsäure zu Jod und verwandelt sich selbst in Schwefelsäure.

1 M.-G. JO_5 und 5 M.-G. SO_2 bilden:

1 M.-G. J und 5 M.-G. SO_3.

Die schweflige Säure muss desshalb sehr vorsichtig hinzugefügt

werden, weil ein Ueberschuss davon die blaue Färbung wieder zerstört. — Die käufliche rohe Salpetersäure enthält auch fast immer Eisenoxyd, was an der rothen Färbung, welche Kaliumeisencyanid in der verdünnten Säure erzeugt, erkannt wird.

Reinigung. Durch Aufkochen der Salpetersäure werden die Untersalpetersäure, das Chlor und das *freie* Jod ausgetrieben, Eisenoxyd, Schwefelsäure und Jodsäure bleiben zurück. Um mit dem Eisenoxyde auch die beiden letztern Säuren zu entfernen, versetzt man die Salpetersäure vor dem Aufkochen mit 1—2 Loth reinem Salpeter, wechselt nach Austreibung jener drei die Vorlage und destillirt bis auf wenige Unzen Rückstand. — Will man jedoch bei der Reinigung der Salpetersäure keinen Verlust an Salpetersäure erleiden, so setze man ihr so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silber zu, als dadurch eine Trübung entsteht, hierauf etwas reinen Salpeter und saures chromsaures Kali, und rectificire bis auf wenige Unzen Rückstand. Jod und Chlor treten dabei an das Silber, Schwefelsäure und Jodsäure an das Kali des Salpeters und das zweite Mischungsgewicht der Chromsäure im chromsauren Kali oxydirt die Untersalpetersäure zu Salpetersäure, welche letztere an das aus der Chromsäure, durch Abgabe von Sauerstoff, gebildete Chromoxyd tritt. Alle diese neuentstandenen Verbindungen bleiben natürlich nebst dem Eisenoxyde im Rückstande. Um das darin befindliche Silber wieder zu gewinnen, schüttelt man ihn, wegen noch vorhandenen, beim Präcipitiren im Ueberschuss zugesetzten Silbernitrats, mit etwas Salzsäure, wäscht das Chlor und Jodsilber mit Wasser aus, trocknet und reducirt es auf die bei „Argentum purum" angegebene Weise.

Salpetersaures Bleioxyd, sowie salpetersaures Kali können das salpetersaure Silberoxyd zum Behufe der Bindung des Chlors (oder Jods) bei der Destillation nicht ersetzen.

Endlich halte ich nicht für überflüssig, noch die Bemerkung hinzuzufügen, dass man sich zur Reinigung der Salpetersäure vom Chlor keiner Retorte bedienen darf, in welcher schon einmal Salzsäure destillirt worden ist; denn selbst bei dem sorgfältigsten Ausspülen einer solchen Retorte bleiben Spuren von Salzsäure in den Poren des Glases, welche von den Dämpfen der Salpetersäure ausgetrieben werden und letztere neuerdings verunreinigen.

Acidum oxalicum.

(Kleesäure, Sauerkleesäure.)

Formel: $C_2O_3 + HO + 2$ Aq.

Bereitung. a) *Aus dem Sauerkleesalze.* 3 Theile Sauerkleesalz werden in einer geräumigen porcellanenen Schale mit 12 Theilen destillirtem Wasser erwärmt und darauf so lange kohlensaures Kali in kleinen Portionen hinzugegeben, als noch ein Aufbrausen stattfindet, wozu man gegen $2^2/_3$ Theile gebraucht. Nun setzt man der neutralen, noch warmen Lauge unter Umrühren so lange zerriebenen Bleizucker hinzu, bis eine abfiltrirte Probe durch Bleizuckerlösung keine Trübung mehr erleidet; 9 Theile reichen gewöhnlich aus. Hierauf giebt man den ganzen Inhalt der Schale in einen grossen steinernen Hafen, verdünnt noch so weit mit Wasser, dass der Hafen voll wird, lässt 24 Stunden stehen, zieht die über dem weissen Niederschlage stehende wasserklare Flüssigkeit mit einem Heber ab und bewahrt sie zu essigsaurem Kali auf; den Niederschlag aber behandelt man durch Aufgiessen, Absetzenlassen und Dekantiren so lange mit destillirtem Wasser, bis eine Probe des letztern beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt, sammelt ihn auf einem leinenen Colatorium und trocknet ihn in gelinder Wärme. Sein Gewicht beträgt $6^1/_2$ Theile oder zuweilen auch etwas mehr. 6 Theile dieses trockenen oxalsauren Bleioxyds werden nach und nach in ein Gemisch von 2 Theilen conc. Schwefelsäure und 18 Theilen Wasser, welches sich in einem ins Sandbad eingesetzten porcellanenen oder bleiernen Geschirr befindet, eingetragen, der Brei unter fleissigem Umrühren und Erneuern des verdunsteten Wassers 24 Stunden lang digerirt, die überstehende Flüssigkeit dekantirt, der weisse Satz noch 3—4mal mit destillirtem Wasser, ohne weitere Erwärmung, behandelt, endlich der Niederschlag auf ein Seihetuch gegeben, sämmtliche Flüssigkeiten in einem porcellanenen oder bleiernen Gefässe abgedampft und krystallisirt. Durch Verdunsten der Mutterlauge erhält man noch mehr Krystalle; zuletzt bleibt eine bräunlich gefärbte Lauge, die beim Erhitzen einen stechend sauren Geruch verbreitet, keine Krystalle mehr liefert und daher weggegossen werden kann. Die nach einander gewonnenen Krystallisationen trocknet man auf mehrfach zusammengelegtem Papier in ganz gelinder Wärme, löst sie hierauf nochmals in ihrem fünffachen Gewichte heissen destil-

lirten Wassers, filtrirt und krystallisirt. Die Krystalle werden abermals auf *erneuertem* Papier ausgetrocknet. Das Gewicht der so gewonnenen Oxalsäure beträgt von 3 Theilen Kleesalz $1\frac{1}{2}$ Theile oder auch ein wenig mehr. — Diese Oxalsäure enthält, selbst bei der sorgfältigsten Bereitung, stets ein wenig Kali (über 1 Proc.). Der Gehalt an Kali lässt sich vermindern, wenn man 1 Theil Säure mit 4 Theilen kaltem Wasser anreibt, filtrirt, den Rückstand nicht weiter auswäscht und das Filtrat krystallisirt. Diese letzterhaltenen Krystalle hinterlassen nach dem Glühen kaum $\frac{1}{200}$ Rückstand (kohlens. Kali). Sublimirt man eine solche Säure, so bleibt allerdings alles Kali zurück, allein man verliert dabei immer einen kleinen Theil derselben durch Zerfallen in Kohlensäure und Kohlenoxydgas. $C_2O_3 = CO_2 + CO$. In dem Falle also, wo eine alkalifreie Säure erfordert wird, stellt man sie am besten nach der folgenden Vorschrift dar.

b) *Aus dem Zucker.* In eine Retorte, welche von den darin zu behandelnden Materialien nur zu $\frac{1}{3}$ angefüllt wird, bringe man 1 Theil weissen Zucker in Stücken, giesse dazu 8 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., lege die Retorte ins Sandbad, füge eine geräumige Vorlage, worin sich 1 Theil destillirtes Wasser befindet, *unlutirt* an und befördere die Auflösung des Zuckers durch gelindes Bewegen der Retorte. Bevor noch der Zucker völlig verschwunden ist, erfolgt eine sehr heftige (übrigens aber gefahrlose, namentlich nicht von Uebersteigen der Flüssigkeit begleitete) Einwirkung, und dicke braungelbe Dämpfe gehen in die Vorlage über, welche daher sorgfältig abgekühlt werden muss. Erst wenn das Kochen in der Retorte aufgehört hat, lege man Kohlenfeuer unter, destillire die Säure bis auf etwa $\frac{1}{8}$ Rückstand ab, giesse den Inhalt der Retorte noch heiss in eine porcellanene Schale, spüle die Retorte mit ein wenig Wasser nach und stelle die Schale 24 Stunden lang an einen kühlen Ort. Die nach dieser Zeit gebildete krystallinische Masse bringe man in einen mittelst eines Glasstöpsels locker verschlossenen Trichter, wasche die Krystalle mit etwas kaltem Wasser ab, verdunste die abgelaufene Flüssigkeit auf die Hälfte, um noch einige Krystalle zu gewinnen, befreie auch diese von der anhängenden Mutterlauge, und reinige sämmtliche Krystalle durch Auflösen in heissem Wasser. Die Ausbeute an reiner Oxalsäure beträgt die Hälfte oder etwas mehr von dem Gewichte des in Arbeit genommenen Zuckers.

Vorgang. a) Das Sauerkleesalz besteht aus 1 M.-G. Kali, 2 M.-G. Kleesäure und 3 M.-G. Wasser = $KO + C_2O_3$, $HO + C_2O_3$, 2 Aq. Durch den Zusatz von kohlensaurem Kali ($KO + CO_2$) wird es unter Entwicklung von Kohlensäure in leichtlösliches einfaches (neutrales) kleesaures Kali verwandelt, welches vom Bleizucker ($PbO + \bar{A} + 3$ Aq.) eine vollständige Zerlegung erleidet; kleesaures Bleioxyd ($PbO + C_2O_3$) scheidet sich als ein weisses unlösliches Pulver aus, während essigsaures Kali ($KO + \bar{A}$) in der Lauge bleibt.

1 M.-G. $KO + C_2O_3$, $HO + C_2O_3 + 2$ Aq
und 1 M.-G. $KO + CO_2$ bilden:
2 M.-G. $KO + C_2O_3$;

ferner:

2 M.-G. $KO + C_2O_3$ und 2 M.-G. $PbO + \bar{A} + 3$ Aq:
1 M.-G. $PbO + C_2O_3$ und 2 M.-G. $KO + \bar{A}$.

1827 Theile Sauerkleesalz erfordern also 865 Th. kohlensaures Kali und 4740 Th. Bleizucker; man bedarf aber, wie das obige Verhältniss: 3 Th. Sauerkleesalz, $2^2/_3$ Th. kohlensaures Kali und 9 Th. Bleizucker, beweist, viel mehr von den beiden letztern, weil das käufliche Kleesalz, ausser zweifachsaurem, auch eine gewisse Menge vierfachsaures Salz, oder mit andern Worten, mehr Kleesäure als das zweifachsaure Salz enthält, was natürlich einen grössern Gewinn an Säure gewährt. Aus demselben Grunde wiegt auch das erhaltene oxalsaure Bleioxyd, welches von 3 Theilen zweifach kleesaurem Kali 6 Theile betragen würde, immer über 6, zuweilen nahe an 7 Theile. Uebrigens bedarf man auch wohl mitunter etwas weniger kohlensaures Kali und Bleizucker, denn der Gehalt an vierfachsaurem Salze im Sauerkleesalze ist nicht immer gleich gross. Um nun das kleesaure Bleioxyd zu zerlegen, ist ein ihm gleiches Mischungsgewicht Schwefelsäure erforderlich.

1 M.-G. $PbO + C_2O_3$ und 1 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. $PbO + SO_3$ und 1 M.-G. $C_2O_3 + HO$,

mithin auf 1845 Theile kleesaures Bleioxyd 613 Theile Schwefelsäurehydrat, oder auf 6 Theile des erstern 2 Theile des letztern, welches mit einer hinreichenden Menge Wasser verdünnt wird, um die freiwerdende Kleesäure aufgelöst zu erhalten. Alle erhaltene Kleesäure muss wegen eines geringen Antheils anhängender Schwefelsäure umkrystallisirt werden, und ist dann, bis etwa auf den allerletzten Anschuss, vollkommen frei von Schwefelsäure.

Das als Nebenprodukt gewonnene essigsaure Kali (welches die Kosten der in Arbeit genommenen Materialien grösstentheils deckt) muss, ehe es in Gebrauch gezogen wird, von seinem Bleigehalte befreiet werden. Man versetzt zu diesem Zwecke seine Lösung so lange mit kohlensaurem Kali, als ein Niederschlag erfolgt, filtrirt das entstandene kohlensaure Bleioxyd ab, leitet durch das klare Filtrat ein paar Blasen Schwefelwasserstoffgas, um die letzten Spuren Blei zu entfernen, lässt absetzen, filtrirt abermals, übersättigt mit Essigsäure und verdunstet in einer porcellanenen Schale zur Trockne. Von 3 Theilen in Arbeit genommenen Kleesalzes bekommt man etwa $3\frac{1}{2}$ Theile essigsaures Kali.

Das ebenfalls als Nebenprodukt gewonnene schwefelsaure Bleioxyd kann als Malerfarbe benutzt werden, enthält aber immer noch einen kleinen Hinterhalt von oxalsaurem Bleioxyd, der sich nicht leicht entfernen lässt, und Ursache ist, dass die Ausbeute an Kleesäure etwas geringer ausfällt, als sie der Rechnung nach sollte. Ein grösserer Zusatz von Schwefelsäure vermag diesen Uebelstand nicht zu beseitigen, ebensowenig, wie ein grösserer Zusatz von oxalsaurem Bleioxyd es verhindert, dass neben der Kleesäure etwas freie Schwefelsäure bleibt, wesshalb der zuerst gewonnenen Kleesäure stets Schwefelsäure anhängt, von welcher sie jedoch durch einmaliges Umkrystallisiren befreit werden kann.

b) Der gemeine weisse (Rohr- oder Runkelrüben-) Zucker besteht aus $C_{12}H_{11}O_{11}$. Kommt derselbe mit Salpetersäure zusammen, so entsteht die Oxalsäure auf die Weise, dass durch den Sauerstoff der Salpetersäure (welche sich dadurch zu Stickoxyd $= NO_2$ reducirt) die Hälfte seines Kohlenstoffs zu Kohlensäure, und die andere Hälfte zu Oxalsäure oxydirt wird, während der Wasserstoff und Sauerstoff des Zuckers sich als Wasser ausscheiden.

1 M.-G. $C_{12}H_{11}O_{11}$ und 7 M.-G. NO_5 bilden:
6 M.-G. CO_2, 3 M.-G. C_2O_3, 11 M.-G. HO und 7 M.-G. NO_2.

9 M.-G. des ausgeschiedenen Wassers treten an die 3 M.-G. Oxalsäure zur Bildung wasserhaltiger Säure, und das Stickoxydgas verwandelt sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft sofort in Untersalpetersäure $= NO_4$, welche in braungelben Dämpfen sichtbar wird. Auf 2138 Theile Zucker würden, der vorstehenden Erklärung zufolge, 4725 Theile wasserfreie Salpetersäure oder 8750 Theile Säure von 1,4 spec. Gew. (worin 54% wasserfreie) ausreichen, allein die Erfahrung lehrt, dass man fast

noch einmal so viel Säure anwenden muss, wenn die Ausbeute nicht zu gering ausfallen soll, und demungeachtet bekommt man nur halb so viel Oxalsäure, als die Theorie voraussetzt, denn 3 M.-G. wasserhaltige Oxalsäure $= C_2O_3 + 3HO$ wiegen 2365, oder mehr als der angewandte Zucker; folglich geht die Hälfte des Zuckers für die Bildung der Oxalsäure verloren. Die Ursache dieses Verlustes liegt in einem andern, neben jenem herlaufenden oder jenem vorausgehenden Processe, nämlich in der nicht zu vermeidenden Bildung der sogenannten Zuckersäure $= C_6H_4O_7$ oder $C_{12}H_8O_{14}$, welche also dadurch entsteht, dass 1 M.-G. Zucker $= C_{12}H_{11}O_{11}$ 3 M.-G. H verliert und dafür 3 M.-G. O aufnimmt. Diese Zuckersäure bleibt als ein äusserst leicht löslicher, ja zerfliesslicher Körper in der Mutterlauge; sie lässt sich durch Salpetersäure allerdings ebenso wie der Zucker in Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser umwandeln, bedarf aber zu ihrer völligen Zerstörung so oftmaliger Behandlungen mit Salpetersäure, dass es jedenfalls vorzuziehen ist, diese Operationen zu unterlassen und die eingedampfte Mutterlauge bis zur nächsten Bereitung der Oxalsäure, wo sie als Zucker in Rechnung kommt, aufzuheben. Die Ausbeute stellt sich dann natürlich weit höher heraus, als wenn diese Mutterlauge Zucker wäre.

Was in die Vorlage (welche zur Bindung der zuerst entwickelten Dämpfe etwas Wasser enthält) übergegangen ist, stellt eine ziemlich starke, mit Untersalpetersäure vermischte Salpetersäure dar, welche zu jedem andern Zwecke verwendet werden kann.

Prüfung. Die Kleesäure bildet farblose und geruchlose schiefe rhombische Säulen oder Nadeln, welche sich in 10 Theilen kaltem und gleichen Theilen kochendem Wasser, auch in Weingeist, auflösen; die Auflösungen schmecken und reagiren stark sauer. In gelinder Wärme verliert sie erst das Krystallwasser (2 M.-G.); erhitzt man sie dann stärker, so verflüchtigt sie sich bei 150° ziemlich unzersetzt in weissen stechenden Dämpfen, ohne einen Rückstand zurückzulassen.

Wird die krystallisirte Säure in einer Retorte rasch erhitzt, so schmilzt sie bei 98° und zersetzt sich bei 155° unter Kochen vollständig in Ameisensäure, Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure.

$$3 \text{ M.-G. } C_2O_3 + 3HO = 1 \text{ M.-G. } C_2HO_3, \ 8 \text{ M.-G. } HO,$$
$$1 \text{ M.-G. } CO \text{ und } 3 \text{ M.-G. } CO_2.$$

Die aus dem Sauerkleesalz bereitete Säure enthält stets ein wenig Kali, welches beim Erhitzen derselben als kohlensaures Kali

zurückbleibt; die an das Kali gebundene Säure zerlegt sich nämlich in Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welches letztere entweicht:

1 M.-G. $KO + C_2O_3$ bilden:

1 M.-G. $KO + CO_2$ und CO.

Anhängende Schwefelsäure wird in der Auflösung der Kleesäure an dem durch salpetersauren Baryt entstehenden weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlage von schwefelsaurem Baryt erkannt. Anhängende Salpetersäure verräth sich entweder schon durch den Geruch, oder dadurch, dass Indigosolution von einer Auflösung der Kleesäure, besonders beim Erwärmen, entfärbt wird. Die käufliche Säure kommt auch eisenhaltig vor, in welchem Falle, nach Uebersättigung mit Ammoniak, durch Schwefelammonium ein schwarzer, durch Gerbesäure ein violetter Niederschlag entsteht. Eine Verunreinigung mit Bleioxyd ist nicht zu befürchten, weil diess mit der Kleesäure eine, selbst in Kleesäure unlösliche Verbindung eingeht.

Acidum phosphoricum.

(Phosphorsäure.)

Formel der geschmolzenen: $PO_5 + HO$.

Formel der flüssigen: $PO_5 + xHO$.

Bereitung. a) *Der geschmolzenen* (Acidum phosphoricum glaciale). In ein Gemisch von 5 Theilen conc. Schwefelsäure und 25 Theilen Wasser, welches sich in einem bleiernen Kessel befindet, werden unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel 6 Theile weissgebrannte und gepulverte Knochen nach und nach eingetragen; hierauf setzt man den Kessel auf's Feuer und unterhält dasselbe unter fleissigem Durcharbeiten des Breies und Ersetzen des verdunsteten Wassers einen ganzen Tag lang. Die Masse wird nun mit noch ebensoviel Wasser, als man zum Verdünnen der Schwefelsäure genommen, verdünnt, auf einen Spitzbeutel gegeben, das Durchgelaufene so lange zurückgegossen, bis es klar läuft; nachdem die Masse möglichst vollständig abgetropft ist, der Rückstand noch zweimal mit 40 Theilen Wasser vermengt und kolirt, und sämmtliche Flüssigkeiten in dem bleiernen Kessel bis auf ohngefähr 12 Theile abgedampft. Nach 24stündiger Ruhe findet man

die im Kessel befindliche Lauge von seidenglänzenden feinkrystallinischen Massen durchwebt: diese trennt man durch Leinwand von der Flüssigkeit, verdünnt letztere wieder mit 24 Theilen Wasser und setzt so lange ätzenden Ammoniakliquor hinzu, als noch dadurch ein Niederschlag entsteht. 8 Theile eines Liquors von 0,960 spec. Gew. werden dazu ausreichen. Die ammoniakalische Lauge wird von dem weissen Niederschlage durch Absetzenlassen und Filtriren getrennt, in einem bleiernen Kessel bis zum Sirup, und dieser in einer porcellanenen Schale zur Trockne verdunstet, die graubräunlich gefärbte Salzmasse nach und nach in einen rothglühenden hessischen oder besser platinenen Tiegel getragen, bei mässigem Feuer so lange geglühet, bis sich kein Geruch nach Ammoniak mehr entbindet, und endlich die flüssige Masse auf ein Blech von Messing oder eine glatte (vorher erwärmte) Steinplatte in dünne Streifen, nach Art des Gerstenzuckers, ausgegossen. Sobald die Streifen so weit verdickt sind, dass sie sich von der Platte trennen lassen, müssen sie abgezogen und etwas gedreht werden; unterlässt man diess, so hängen sie sich so fest an, dass man sie, nach vollständigem Erhärten, nur mit vieler Mühe und stückweise abzulösen vermag. Wenn die Stangen beim Biegen nicht mehr nachgeben, sondern wie Glas zerbrechen, werden sie sogleich in ein trocknes Glas gethan und gut verschlossen. — Die Ausbeute beträgt etwas über 1 Theil.

b) *Der flüssigen reinen* (Acidum phosphoricum purum liquidum). 12 Theile Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. werden in eine Retorte gegossen, welche so geräumig seyn muss, dass sie nur zum dritten Theile von der Säure angefüllt wird, 1 Theil Phosphor in ganzen Stücken hinzugefügt, eine Vorlage ohne Lutum angebracht, und die Retorte über freiem Feuer oder im Sandbade so lange erhitzt, bis aller Phosphor verschwunden ist. Die Feuerung muss sehr vorsichtig geleitet werden; sobald gelbe Dämpfe in der Retorte erscheinen, darf das Feuer nur sehr schwach seyn, denn durch die Reaction der Salpetersäure auf den Phosphor entsteht schon eine beträchtliche Wärme, und wenn man diese von Aussen stark unterstützt, so wird der Phosphor zum Theil auf die Oberfläche der Säure getrieben, geräth hier in Brand und kann leicht eine Sprengung der Retorte herbeiführen. Ein anderer Uebelstand des zu starken Erhitzens besteht darin, dass mit den gelben Dämpfen Phosphor in ganzen Stücken in die Vor-

lage übergeht, und man genöthigt ist, um einem bedeutenden Verluste an Phosphorsäure zu entgehen, das Destillat wieder zurückzugiessen. Gänzlich lässt sich das Uebergehen von Phosphor (und phosphoriger Säure) nicht leicht vermeiden, aber doch bei gehöriger Vorsicht auf ein Minimum zurückführen. Sobald in der Retorte kein Phosphor mehr sichtbar ist, lässt man erkalten, giesst den Inhalt derselben in eine porcellanene oder besser platinene Schale, erhitzt unter beständigem Umrühren mit einem gläsernen oder besser platinenen Stabe so lange, bis sich keine sauren Dämpfe mehr entbinden, und verdünnt den nach dem Erkalten sirupsdicken Rückstand mit so viel destillirtem Wasser, dass das Ganze zehnmal mehr wiegt, als Phosphor in Arbeit genommen wurde.

Die in den Apotheken meistens befolgte Methode, den Phosphor in kleinen Stückchen in kochende Salpetersäure zu werfen, ist nicht nur sehr zeitraubend, sondern auch mit bedeutendem Verlust an Salpetersäure und Phosphor verbunden. —

Wenn die reine Phosphorsäure zu Pillenmassen verordnet wird, so muss man sie in eine concentrirtere Form bringen. Zur Erreichung dieses Zweckes ist es nicht nöthig, dieselbe in eisige (feste) Säure zu verwandeln, sondern es genügt, sie in einer Porcellan- oder Platinschale auf dem Wasserbade so lange zu erhitzen, bis sie nichts mehr am Gewichte verliert, und hierauf sogleich in ein Glas zu bringen, welches man gut verschliesst. Man hat dann einen Sirup, von welchem 6 Gewichtstheile 5 Gewichtstheilen eisiger Säure entsprechen.

Vorgang. a) Die Knochen bestehen wesentlich aus basisch phosphorsaurem Kalke ($3\,CaO + PO_5$), kohlensaurem Kalke und Leim. Durch Glühen an der Luft wird der Leim zerstört und es bleibt eine weisslichgraue Masse, die sogenannte Knochenerde — im Durchschnitt 60—70 Proc. der angewandten Knochen — zurück. Diese Knochenerde enthält durchschnittlich 90 Proc. basisch phosphorsauren Kalk und 10 Proc. kohlensauren Kalk (mit Einschluss geringer Mengen Kochsalz, Fluorcalcium, phosphors. Magnesia). Die Schwefelsäure treibt aus dieser Knochenerde die Kohlensäure aus und setzt gleichfalls die Phosphorsäure in Freiheit, während sie an den Kalk tritt und schwerlöslichen schwefelsauren Kalk (Gyps) bildet. Die über dem Gypse stehende Flüssigkeit ist aber keine reine Phosphorsäure, sondern saurer phosphorsaurer Kalk, indem ein gewisser Theil Kalk mit der Phos-

phorsäure verbunden bleibt, wenn auch Schwefelsäure in Ueberschuss vorhanden ist. Denken wir uns, wie es meistens der Fall, die weissgebrannten Knochen als eine Verbindung von 3 M.-G. basisch phosphorsaurem Kalk und 1 M.-G. kohlensaurem Kalk, so bedürfen wir, um allen Kalk an Schwefelsäure zu binden, 10 M.-G. der letztern:

3 M.-G. 3 $CaO + PO_5$, 1 M.-G. $CaO + CO_2$
und 10 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
10 M.-G. $CaO + SO_3$, 3 M.-G. PO_5 und 1 M.-G. CO_2.

6475 Theile gebrannte Knochen würden also 6130 Theile Schwefelsäure erfordern. Weil aber, wie so eben gesagt, ein gewisser Theil Kalk stets mit der Phosphorsäure verbunden bleibt, so sind auf 6 Theile Knochen 5 Theile Säure völlig ausreichend. Die saure Lauge enthält ausserdem eine Portion Gyps aufgelöst, welcher sich durch Abdampfen und Krystallisiren in weichen seidenglänzenden Massen grösstentheils abscheidet und durch Coliren getrennt wird. Um den letzten Rest von Kalk aus dem noch aufgelöst gebliebenen Gypse, sowie den an die Phosphorsäure gebundenen Kalk zu entfernen, wird die abermals verdünnte Lauge mit Ammoniak niedergeschlagen. Durch diese Präcipitation erleidet man aber einen bedeutenden Verlust an Phosphorsäure, denn der Kalk fällt dabei nicht als reiner, sondern als basisch phosphorsaurer Kalk nieder, welcher indessen aufgehoben und wieder mit Schwefelsäure auf Phosphorsäure benutzt werden kann. Aetzendes Ammoniak ist bequemer zum Niederschlagen als das kohlensaure Ammoniak, und schlägt auch den Kalk vollständiger nieder als dieses. Der Niederschlag enthält übrigens auch alle Magnesia der Knochen als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Die ammoniakalische Flüssigkeit, welche phosphorsaures und ein wenig schwefelsaures Ammoniak enthält, wird zur Trockne verdunstet, und das Salz zur Entfernung des Ammoniaks (und der Schwefelsäure, welche in der Glühhitze der feuerbeständigern Phosphorsäure weicht) geglüht. Das Salz darf nicht auf einmal in den Tiegel eingetragen werden, weil es sich ziemlich stark aufbläht. Das Schmelzgefäss ist am besten von Platin, nur darf dasselbe nicht unmittelbar zwischen die Kohlen gestellt werden, weil es von dem Alkali der letztern angegriffen wird, sondern muss in einem andern Tiegel (von Gusseisen oder Thon) stehen; der Zwischenraum zwischen dem äussern und innern Tiegel wird mit reinem Quarzsand, Kreide oder mit Magnesia ausgefüllt. Auch ist das

Hineinfallen von Kohlen in die glühende Masse durch ein zirkelförmig ausgeschnittenes Eisenblech, in welches der Tiegel passt, sorgfältig zu vermeiden. Die Kohlen reduciren nämlich die Phosphorsäure zu Phosphor, welcher sich mit dem Platin verbindet und den Tiegel spröde und schadhaft macht. In Ermangelung eines Tiegels von Platin bediene man sich eines hessischen; die Phosphorsäure wird aber durch Aufnahme von Kieselerde, Thonerde, Kalkerde aus demselben neuerdings verunreinigt, was so weit gehen kann, dass sie nach dem Erkalten trübe erscheint. In keinem Falle darf aber ein silberner Tiegel genommen werden, denn die schmelzende Phosphorsäure greift ihn an und wird selbst silberhaltig. — Wegen des Verlustes an Phosphorsäure durch die Präcipitation des Kalks mit Ammoniak ist die Ausbeute nur halb so gross, als der Gehalt an Säure in der Knochenerde erwarten lässt. Billigung verdient es aber niemals, wenn, wie es auch wohl geschieht, die saure Lauge, ohne vorgängige Abscheidung des Kalks, zur Trockne verdunstet und geglüht wird, denn dann ist das Präparat nichts als saurer phosphorsaurer Kalk.

b) Wirkt Salpetersäure in der Wärme auf Phosphor, so giebt sie Sauerstoff an denselben ab und verwandelt ihn in Phosphorsäure, während sie selbst zu Stickoxyd reducirt wird, welches beim Freiwerden der in dem Apparate befindlichen atmosphärischen Luft den Sauerstoff anzieht, zu Untersalpetersäure wird und daher die gelben Dämpfe veranlasst.

3 M.-G. P und 5 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. PO_5 und 5 M.-G. NO_2; letztere mit 10 M.-G. O:
5 M.-G. NO_4.

Ganz so einfach ist jedoch die Reaction nicht, denn anfangs bildet sich auch phosphorige Säure (PO_3), von der ein Theil mit der Untersalpetersäure und mit nicht zerlegter Salpetersäure in die Vorlage übergeht. Erst wenn der Inhalt der Retorte, nach erfolgter Auflösung des Phosphors, weiter (bis zum Sirup) abgedampft wird, oxydirt sich auch die phosphorige Säure durch die noch vorhandene Salpetersäure vollständig zu Phosphorsäure. Dieses darum so nothwendige Abdampfen bis zum Sirup geschieht am besten in einer Schale von Platin; in Ermangelung einer solchen bedient man sich einer porcellanenen, welche aber gut glasirt seyn muss. Die beim Auflösen des Phosphors übergegangene Salpetersäure wird aufgehoben und wieder zur nächsten

Bereitung der Phosphorsäure verwendet, nachdem man ihr so viel stärkste Salpetersäure hinzugefügt hat, dass ihr spec. Gewicht = 1,20 ist.

Prüfung. a) Die geschmolzene Phosphorsäure bildet ein sprödes, durchsichtiges, farbloses Gas, von sehr saurem, aber nicht ätzendem Geschmack. An der Luft zieht sie nach und nach Wasser an und zerfliesst zu einem Sirup. In Wasser, sowie in Weingeist muss sie sehr leicht und vollständig löslich seyn. Ist sie undurchsichtig, so enthält sie viel Kiesel- und Thonerde (aus dem Tiegel) und löst sich dann nicht vollständig im Wasser. Wenn sie sich, obgleich ganz durchsichtig, in Alkohol nicht klar auflöst, so deutet diess auf Kalk oder auch auf geringe Mengen von Thon- und Kieselerde, welche alle (erstere beide hier als phosphorsaure Verbindungen) in Alkohol unlöslich sind. Um zu entscheiden, ob Kalk allein oder mit den andern vorhanden ist, lässt man die durch Alkohol erzeugte Trübung absetzen und behandelt den Niederschlag mit Aetzkalilauge. Löst er sich vollständig auf, so zeigt diess die Abwesenheit des Kalks an; bleibt aber nur ein Theil ungelöst, so kann neben dem Kalk noch Kiesel- und Thonerde seyn. Man filtrirt die alkalische Flüssigkeit ab, übersättigt sie mit Salzsäure, dampft in einer porcellanenen Schale zur Trockne ab, und löst die Masse unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure in Wasser auf. Bleibt dabei ein rauh anzufühlendes weisses Pulver, so ist Kieselerde vorhanden; und giebt die saure Auflösung durch Uebersättigen mit Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag, so zeigt diess die Thonerde an. Durch das Abdampfen der mit Salzsäure übersättigten Flüssigkeit zur Trockne wird nämlich die Kieselerde in den unlöslichen Zustand übergeführt; da aber hiebei auch die Thonerde zum Theil in Wasser unlöslich wird, muss der trocknen Masse etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt werden, welche die Thonerde, nicht aber die Kieselerde, wieder auflöst. Ammoniak schlägt aus dieser Auflösung die Thonerde (hier als phosphorsaure) nieder, indem die Schwefelsäure an das Ammoniak tritt. — Sollte beim Glühen nicht alle Schwefelsäure ausgetrieben worden seyn, so wird salpetersaurer Baryt in der wässrigen Lösung der Säure einen Niederschlag erzeugen. Aus derselben Ursache kann die Phosphorsäure Ammoniak enthalten; man erkennt es durch Uebersättigen mit Aetzkali an seinem eigenthümlichen Geruche. Geringe Spuren von Ammoniak können aber

nicht durch den Geruch, sondern nur dadurch nachgewiesen werden, dass man über die mit Aetzkali übersättigte Phosphorsäure einen mit Essigsäure befeuchteten Glasstab hält; es bilden sich dann durch die Vereinigung des Ammoniaks mit der Essigsäure weisse Nebel. Etwaige metallische Verunreinigungen, als Kupfer, Eisen, Zinn, Arsen, werden, das erstere durch Ammoniak, das zweite durch Kaliumeisencyanür, das dritte durch Goldsolution (siehe Essigsäure), das vierte durch Schwefelwasserstoff (siehe Salzsäure) erkannt. Unter diesen Metallen verdient das Arsen (die arsenige Säure), womit jetzt so häufig die Phosphorsäure verunreinigt ist und welches von der Anwendung arsenhaltiger Schwefelsäure herrührt, ganz besondere Aufmerksamkeit. Um das Arsen zu erkennen, genügt es nicht, die Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen, denn dieses wird, selbst wenn der Arsengehalt bedeutend ist, niemals sogleich einen gelben Niederschlag erzeugen; sondern man muss jenes Reagens als Gas in die Säure leiten. Aber auch dann erfolgt die gelbe Trübung nicht sogleich. Entsteht dadurch ein schwarzer oder brauner Niederschlag (von Kupfer, Zinn herrührend), so filtrirt man diesen schnell ab, leitet nochmals Gas hinein und stellt die mit Gas gesättigte Probe leicht bedeckt 1 Tag lang bei Seite. Zeigt sich jetzt und nach gelindem Erwärmen kein gelber Niederschlag von Schwefelarsen, sondern höchstens eine schwache weissliche Trübung (von dem durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs ausgeschiedenen Schwefel), so ist die Phosphorsäure frei von Arsen. Die Frage also, ob eine Phosphorsäure Arsen enthält oder nicht, kann durch Schwefelwasserstoff nie sogleich, sondern erst nach Verlauf von wenigstens 24 Stunden entschieden werden. Anders ist es mit der Marsh'schen Methode, welche schneller zum Resultate führt (s. Salzsäure).

b) Die aus dem Phosphor bereitete Säure ist eine geruch- und farblose Flüssigkeit von starkem, aber angenehm saurem Geschmack und einem spec. Gewicht = 1,160, wenn sie das Zehnfache des angewandten Phosphors beträgt. Sie enthält demnach in diesem Dichtigkeitsgrade 10 pCt. Phosphor oder 23 pCt. Phosphorsäure mit 77 Proc. (gegen 25 M.-G.) Wasser. — Die im Wasserbade zum Sirup verdunstete Säure enthält 73 pCt. Phosphorsäure und 27 pCt. (3 M.-G.) Wasser, oder 82 pCt. Einfach-Phosphorsäurehydrat (glasige Phosphorsäure = $PO_5 + HO$).

Bei der Prüfung auf ihre Reinheit hat man fast dieselben

Verunreinigungen, welche bei der eisigen Säure genannt sind, nämlich Kalk, Kieselerde, Thonerde, Schwefelsäure, Metalle, besonders Arsen, und ausserdem noch folgende zu berücksichtigen. Salzsäure wird an dem weissen käsigen Niederschlage durch salpetersaures Silber erkannt. Salpetersäure, wenn die Phosphorsäure nicht bis zum Sirup erhitzt war, d. h. wenn sie noch phosphorige Säure enthält, lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man die Säure in einer mit Vorlage versehenen Retorte eine Zeit lang erhitzt: es werden dann braungelbe Dämpfe im Apparate sichtbar und das Destillat schmeckt sauer und entfärbt die Indigosolution. Die braungelben Dämpfe entstehen durch Reaction der Salpetersäure auf die noch vorhandene phosphorige Säure. Enthält die Phosphorsäure hingegen keine phosphorige Säure mehr, aber doch noch Salpetersäure, so entweicht diese in weissen Dämpfen, erweist sich aber im Destillate. Phosphorige Säure, entweder daher rührend, dass zu wenig Salpetersäure zur Oxydation des Phosphors angewandt, oder dass nicht bis zum Sirup erhitzt, oder eine durch Zerfliessen des Phosphors an der Luft gewonnene Säure in Gebrauch gezogen ward, entdeckt man beim Abdampfen durch den sich verbreitenden knoblauchartigen Geruch, und durch das phosphorische Funkensprühen, sobald der Rückstand dick wird. Die Lichterscheinung kommt von der unter Vermittlung des Wassers erfolgenden Zerlegung der phosphorigen Säure in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas, welches letztere sich von selbst entzündet.

4 M.-G. PO_3 und 3 M.-G. HO bilden:
3 M.-G. PO_5 und 1 M.-G. PH_3.

Eine andere leichte Methode, die phosphorige Säure zu entdecken, besteht darin, dass man zu der Phosphorsäure eine Messerspitze voll rothes Quecksilberoxyd setzt und damit schüttelt. Die rothe Farbe des Oxyds geht bald ins Weisse und dann allmählig ins Graue über. Es bildet sich nämlich zunächst (weisses) phosphorsaures Quecksilberoxyd, bei Gegenwart von phosphoriger Säure wird dasselbe aber wieder zerlegt, indem das Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff an die phosphorige Säure abgiebt und sich metallisch (als graues Pulver) abscheidet.

Reinigung. Das jetzt so häufige Vorkommen des Arsens im Phosphor macht es zur unerlässlichen Pflicht, die Phosphorsäure, bevor sie in Gebrauch gezogen wird, auf jenes Gift zu prüfen und erforderlichen Falles davon zu befreien. Die Reinigung ge-

schieht, wie die Prüfung, am besten mit Schwefelwasserstoffgas. Hat sich nach Sättigung der Säure mit diesem Gase und mehrtägigem Stehen ein gelber Absatz gebildet, so wird filtrirt; hiemit ist aber noch nicht immer alles Arsen beseitigt; die Säure muss neuerdings mit Schwefelwasserstoff gesättigt und hingestellt werden, und ist erst dann als rein zu betrachten, wenn nach der letzten Behandlung u. s. w. kein Schwefelarsen mehr ausgeschieden wird. Um dieses Ziel zu erreichen, war ich mitunter genöthigt, die Phosphorsäure viermal mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Der endlich überschüssige Schwefelwasserstoff wird durch Verdunsten der Säure bis auf die Hälfte entfernt, diese wieder bis zum vorigen spec. Gewichte mit Wasser verdünnt und filtrirt.

Beim Auflösen arsenhaltigen Phosphors in Salpetersäure findet man nach dem Verschwinden desselben meistens ein schwarzes Pulver in der Flüssigkeit schwimmend, welches metallisches Arsen und durch Reduction der entstandenen arsenigen Säure durch die noch vorhandene phosphorige Säure entstanden ist.

2 M.-G. $As\,O_3$ und 3 M.-G. $P\,O_3$ bilden:
2 M.-G. As und 3 M.-G. $P\,O_5$.

Alles Arsen fällt aber dabei niemals heraus; Abfiltriren des schwarzen Pulvers würde also die Behandlung einer solchen Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff durchaus noch nicht unnöthig machen. — Auch die in Vorschlag gebrachte Behandlung arsenhaltigen Phosphors mit warmer, sehr verdünnter Salpetersäure, um das Arsen zu entfernen und aus einem so gereinigten Phosphor sogleich reine Säure zu gewinnen, führt zu keinem genügenden Resultat, was schon aus der Thatsache, dass der Phosphor sich weit leichter oxydirt als das Arsen, erklärlich ist.

Unter dem Namen „Acidum phosphoricum depuratum" ist in einige Pharmakopöen eine Säure aufgenommen, welche durch Behandeln des durch Zerlegung der Knochen erhaltenen sauren phosphorsauren Kalks mittelst Alkohol, welcher die freie Phosphorsäure auflöst und basisch phosphorsauren Kalk zurücklässt, Filtriren, Entfernung des Alkohols durch Destillation des Filtrats, und Verdünnen der rückständigen Säure auf ein gewisses spec. Gewicht bereitet werden soll. Vollständig gereinigt wird aber auf diesem Wege das Präparat nicht, es enthält, anderer Verunreinigungen nicht zu gedenken, stets noch Kalk und Mag-

nesia, uud dürfte bei dem jetzigen billigen Preise des Phosphors und der Salpetersäure gänzlich in Vergessenheit kommen.

Acidum phosphoricum anhydricum.

(Wasserfreie Phosphorsäure.)

Formel: PO_5.

Bereitung. In die Mitte eines wenigstens 12 Zoll im Durchmesser haltenden porcellanenen Tellers stelle man eine kleine, etwas tiefe porcellanene Schale, lege in diese ein nicht über 2 Drachmen wiegendes und zuvor zwischen Druckpapier getrocknetes Stück Phosphor, zünde es mittelst eines brennenden Spans an und stürze sogleich eine Glasglocke darüber, welche gegen 10 Zoll Durchmesser hat. Der Raum in der Glasglocke füllt sich sogleich mit dichtem weissen Nebel an, durch welchen der brennende Phosphor hindurch leuchtet. Wenn kein Leuchten mehr bemerkt wird, lüftet man die Glocke ein wenig, um der äussern Luft Zutritt zu verschaffen, schliesst sie aber sogleich wieder und setzt diess abwechselnde Lüften und Schliessen so lange fort, bis aller Phosphor verbrannt ist. Hierauf kehrt man die im Innern der Glocke und auf dem Boden des Tellers befindliche lockere schneeartige Masse mit dem Barte einer Feder schnell zusammen in ein trocknes Glas, welches sogleich luftdicht verschlossen wird. Alles, was nicht ganz locker, sondern schon zähe und teigig geworden ist, bleibt auf dem Teller zurück. Müssen mehrere Verbrennungen vorgenommen werden, so spült man nach einer jeden das in den Gefässen hängen Gebliebene mit Wasser heraus und trocknet dieselben sorgfältig ab. Die erhaltene wasserfreie Phosphorsäure wiegt gewöhnlich ebensoviel, als Phosphor in Arbeit genommen wurde.

Vorgang. Die Verbrennung des Phosphors an der Luft beruht auf einer Oxydation durch den Sauerstoff derselben; es bildet sich grösstentheils Phosphorsäure, welche in dicken weissen Dämpfen auftritt, die beim Abkühlen, gleich den Schneeflocken, niederfallen. Gleichzeitig geht durch die Hitze ein Theil des Phosphors in eine allotropische Modifikation über, welche die innere Wand des Schälchens roth auskleidet und früher als ein Oxyd betrachtet wurde, jetzt aber rother oder amorpher Phosphor heisst. Die lockere flockige Masse ist äusserst begierig nach

Wasser, daher diejenigen Theile, welche dem Rande des Tellers am nächsten liegen, schon gleich nach Beendigung der Operation nicht mehr wasserfreie Säure, sondern Phosphorsäure-Hydrat sind, sich durch ihre zähe knetbare Beschaffenheit als solches zu erkennen geben und zurückgelassen werden müssen. Wegen dieses doppelten Verlustes an wasserfreier Säure, nämlich durch Bildung von rothem Phosphor und Phosphorsäure-Hydrat, beträgt die Ausbeute von 4 Theilen Phosphor, statt 9, nur 4 Theile.

Was in der Glocke, dem Schälchen und auf dem Teller hängen geblieben ist, wird mit ein wenig Wasser abgespült und auf reine Phosphorsäure benutzt. Zu diesem Zwecke setze man dem sauren Spülwasser sechsmal mehr reine Salpetersäure hinzu, als das Gewicht des verbrannten Phosphors betrug, und verfahre übrigens wie bei der Bereitung der Phosphorsäure aus dem Phosphor.

Will man den bei der Verbrennung erzeugten rothen Phosphor gewinnen, so filtrire man das saure Spülwasser, wasche den auf dem Filter gebliebenen rothen Phosphor aus und trockne ihn. Er ist aber jetzt noch nicht ganz rein, sondern enthält fein zertheilten Phosphor eingemengt. Um letztern zu entfernen, breitet man ihn in einem flachen Schälchen aus und stellt dieses an einen feuchten Ort, z. B. in den Keller. Der Phosphor zieht nach und nach Sauerstoff an, bildet Phosphorsäure und phosphorige Säure, welche ihrerseits wieder Wasser binden und den Inhalt der Schale in eine breiige Masse verwandeln. Den rothen Phosphor, welcher bei diesem Oxydationsprocesse nicht verändert wird, befreiet man endlich von den anhängenden Säuren durch Auswaschen.

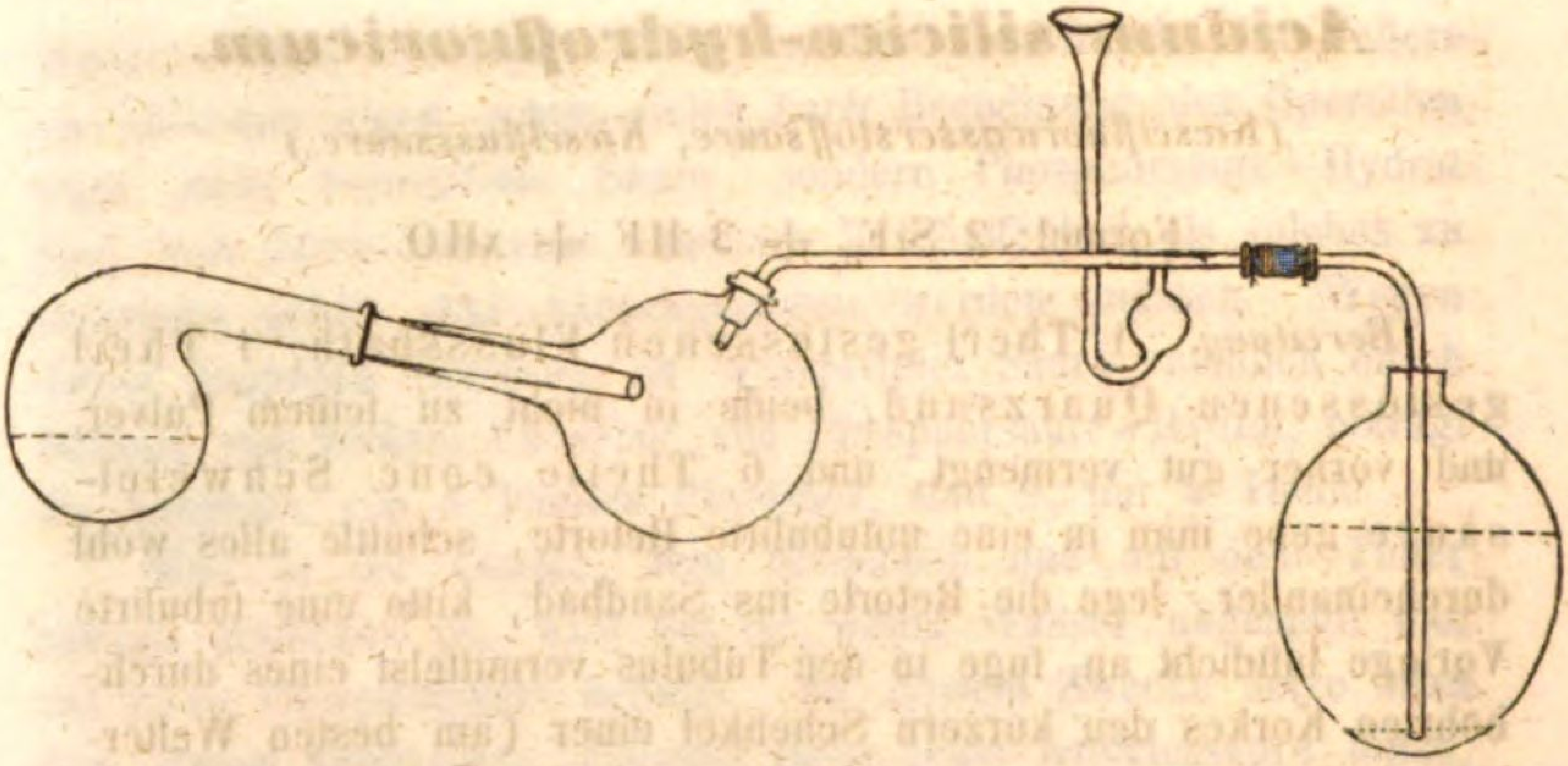
Prüfung. Die wasserfreie Phosphorsäure bildet schneeweisse lockere, flüchtige Flocken, welche äusserst hygroskopisch sind, durch Aufnahme von Wasser ihre Flüchtigkeit verlieren und sich in eine zähe Masse verwandeln. Eine gelbliche Färbung deutet auf eingemengten rothen Phosphor. Aus arsenhaltigem Phosphor bereitet, enthält sie natürlich auch arsenige Säure, welche auf die im vorigen Artikel angegebene Weise zu entdecken ist.

Acidum silicico-hydrofluoricum.

(Kieselfluorwasserstoffsäure, Kieselflusssäure.)

Formel: $2\ SiF_3 + 3\ HF + xHO$.

Bereitung. 1 Theil gestossenen Flussspath, 1 Theil gestossenen Quarzsand, beide in nicht zu feinem Pulver, und vorher gut vermengt, und 6 Theile conc. Schwefelsäure gebe man in eine untubulirte Retorte, schüttle alles wohl durcheinander, lege die Retorte ins Sandbad, kitte eine tubulirte Vorlage luftdicht an, füge in den Tubulus vermittelst eines durchbohrten Korkes den kürzern Schenkel einer (am besten Welter-schen) Gasleitungsröhre, und leite den längern Schenkel in eine unten spitz oder gewölbt zugehende Glasflasche, auf deren Boden sich eine etwa $^1/_2$ Zoll hohe Schicht Quecksilber und darüber 4 Theile destillirtes Wasser befinden. Die Glasröhre muss in das Quecksilber, nicht in das Wasser ausmünden, überhaupt ihre innere Fläche mit dem Wasser nicht in Berührung kommen. Man würde diess am besten dadurch erreichen, dass man erst das Quecksilber in die Flasche giesst, dann die Glasröhre hineintaucht, diese, damit sie sich nicht von selbst wieder über das Quecksilber erheben kann, in dem Halse der Flasche durch einen hölzernen Keil befestigt, und nun erst das Wasser nachgiesst. Hiergegen ist aber einzuwenden, dass beim Eingiessen des Wassers auf das Quecksilber, letzteres in der Röhre weit hinaufsteigt, das Gas also zuerst einen sehr grossen Druck zu überwinden hat, um in das Wasser zu gelangen, was leicht die Sprengung des Apparates schon im Anfange des Feuerns zur Folge hätte. Man bringe daher die Glasröhre in die das Wasser und Quecksilber bereits enthaltende Flasche so tief ein, dass ihre Mündung etwa $^1/_3$ Zoll unter das Niveau des Quecksilbers reicht, und befestige sie nun erst durch den Keil. Das auf diese Weise in die Glasröhre (über das Quecksilber) gelangte Wasser wird schon von den ersten Gasblasen durch das Quecksilber hindurch dem übrigen Wasser wieder zugeführt; das immer stärker entwickelte Gas besitzt aber bereits eine solche Spannung, dass die Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre weniger beträgt, als ausserhalb derselben, mithin dem Durchgange des Gases wenig Hinderniss entgegensetzt. Der fertig eingerichtete Apparat bietet folgende Ansicht dar:



Man giebt gelindes, nach und nach zu verstärkendes Kohlenfeuer, bis die Gasentwicklung beendigt ist. Das vorgeschlagene Wasser trübt sich schon im Anfange der Operation durch Ausscheidung von Kieselerde, und wird zuletzt so dick wie eine Gallerte. Gegen das Ende der Operation springt gewöhnlich die Retorte; es ist gut, so lange zu feuern, bis dieser Moment eingetreten ist; denn die Retorte würde doch in jedem Falle nicht mehr zu gebrauchen seyn, und die dicke gallertartige Beschaffenheit der Masse lässt zuletzt kaum noch den Eintritt von Gasblasen wahrnehmen. Nach dem Erkalten des Apparates wird die Gallerte auf ein dichtes leinenes Seihetuch gegeben, nachdem das meiste Flüssige abgelaufen ist, ausgepresst, mit so viel Wasser ausgewaschen, dass sämmtliche Flüssigkeit wiederum 4 Theile beträgt, und diese zuletzt filtrirt.

Vorgang. Der Flussspath ist Fluorcalcium (CaF), der Quarzsand: Kieselsäure (SiO_3), beide, wie sie der Handel liefert, fast immer durch andere Körper, als Eisenoxyd u. dgl. verunreinigt, was indessen für den vorliegenden Zweck von keiner Bedeutung ist. Kommt conc. Schwefelsäure mit denselben in Berührung, so findet in der Kälte keine merkliche Einwirkung statt, beim Erhitzen des Gemenges aber bildet das Fluor des Fluorcalciums mit dem Silicium der Kieselsäure ein farbloses Gas, Fluorsilicium $= SiF_3$, der Sauerstoff der Kieselsäure tritt an das Calcium, und der neugebildete Kalk vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu Gyps, welcher in der Retorte bleibt.

3 M.-G. CaF, 1 M.-G. SiO_3 und 3 M.-G. SO_3 bilden:

3 M.-G. $CaO + SO_3$ und 1 M.-G. SiF_3.

1470 Theile Fluorcalcium erfordern also 567 Theile Kiesel-

säure und 1839 Theile Schwefelsäure-Hydrat: mithin schliesst obiges Verhältniss der Ingredienzen von 1, 1 und 4 Theilen einen bedeutenden Ueberschuss an Kieselsäure und Schwefelsäure ein. Kieselsäure wird darum mehr genommen, damit das Auftreten freier Fluorwasserstoffsäure, durch Reaction der Schwefelsäure auf den Flussspath allein —

1 M.-G. CaF und 1 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden nämlich:

1 M.-G. $CaO + SO_3$ und 1 M.-G. HF —

möglichst verhütet wird, und einen bedeutenden Ueberschuss an Quarzsand kann man sich, wegen seines geringen Werthes, leicht gefallen lassen. Das grosse Quantum Schwefelsäure hat bloss zum Zweck, durch Herstellung eines gewissen Flüssigkeits-Grades, die gegenseitige Berührung und Aufeinanderwirkung der Stoffe zu befördern. Eben diese Absicht kann aber durch Verdünnen der Schwefelsäure mit Wasser nicht erreicht werden, denn verdünnte Schwefelsäure ruft den in Rede stehenden Process nicht hervor, und wenn sie es auch vermöchte, so würde sich das gebildete Fluorsilicium durch das anwesende Wasser sogleich (wie ich weiter unten erklären will) zerlegen; die dadurch entstandene Kieselflusssäure könnte aber nicht als solche abdestillirt werden, denn sie besitzt die Eigenschaft, in der Hitze Kieselsäure aufzulösen (daher auch Glas anzugreifen) und als Fluorsilicium zu entweichen:

1 M.-G. $2\,SiF_3 + 3\,HF$ und 1 M.-G. SiO_3 bilden:

3 M.-G. SiF_3 und 3 M.-G. HO.

Bei der Reaction der Schwefelsäure auf das pulverige Gemenge ist es kaum zu verhüten, dass ein Theil der Säure sich einseitig bloss mit einer gewissen Menge Flussspath umsetzt und die Bildung von Fluorwasserstoffsäure veranlasst; Retorte, Kolben und Glasröhre erscheinen daher, durch Einwirkung dieser Fluorwasserstoffsäure, inwendig matt und angegriffen. — Sobald das Fluorsiliciumgas in das vorgeschlagene Wasser tritt, zerfällt es, durch Zerlegung des letztern, in Kieselflusssäure und Kieselerde. Um diesen Process in ganzen Zahlen auszudrücken, denken wir uns 3 M.-G. Fluorsilicium und 3 M.-G. Wasser.

3 M.-G. SiF_3 und 3 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $2\,SiF_3 + 3\,HF$ und 1 M.-G. SiO_3.

Die Kieselerde scheidet sich als gallertartiges Hydrat aus und die Kieselflusssäure bleibt in dem übrigen Wasser aufgelöst. Damit diese Ausscheidung von Kieselerde nicht schon in der Gasleitungsröhre erfolgt, wodurch die letztere verstopft würde, lässt man das

Gas aus der Röhre nicht unmittelbar ins Wasser, sondern erst durch Quecksilber streichen. Die Welter'sche Röhre (s. Salzsäure) wird durch in den Trichter gegossenes Quecksilber gesperrt.

Das Quecksilber wird von der Kieselerde durch Schlämmen so gut als möglich getrennt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; die Kieselerde ebenfalls vollständig ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen von anhängenden Theilchen Quecksilbers befreit. Sie bildet dann ein schneeweisses, höchst lockeres Pulver.

Prüfung. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von angenehm saurem Geschmack und einem spec. Gewicht = 1,062. Ihr Gehalt an reinem Kieselfluorwasserstoff beträgt 6 Proc. Von Barytsalzen wird sie sogleich getrübt; es bildet sich nämlich unlösliches Kieselfluorbaryum, und die Säure des Barytsalzes wird frei:

1 M.-G. 2 SiF_3 + 3 HF und 3 M.-G. BaO + NO_5 bilden:
1 M.-G. 3 BaF + 2 SiF_3, 3 M.-G. HO und 3 M.-G. NO_5.

Eine etwaige Verunreinigung durch Schwefelsäure kann daher nicht durch einen mittelst Baryt entstehenden Niederschag nachgewiesen werden, sondern man muss sich zu diesem Zweck eines Strontiansalzes bedienen. Sie greift das Glas in der Kälte nicht an, wohl aber in der Hitze, indem sie, wie schon angegeben wurde, dem Glase Kieselsäure entzieht, und als Fluorkiesel entweicht. Wird die Kieselflusssäure in Platin erhitzt und verdampft, so zerfällt sie in Flusssäure und Kieselerde (s. den Artikel „Acid. hydrofluoric.", am Schlusse).

Acidum stibicum.

(Spiessglanzsäure, Antimonsäure; Antimonium diaphoreticum ablutum einiger Pharmakopöen.)

Formel: SbO_5 + HO.

Bereitung. 4 Theile gepulvertes Spiessglanzmetall und 10 Theile salpetersaures Kali werden innig miteinander gemengt, $^1/_4$ Theil Kohlenpulver hinzugefügt und diess Gemenge löffelweise in einen rothglühenden hessischen Tiegel eingetragen. Nach beendigter Verpuffung giebt man noch $^1/_2$ Stunde lang starke Glühhitze, lässt dann den Tiegel erkalten, pulvert die darin befindliche Masse, so weit sie abzulösen ist, kocht sie sammt

dem Tiegel (in welchem noch immer ein grosser Theil hängen geblieben) in einem porcellanenen oder bleiernen Gefässe mit Wasser, setzt so lange unter beständigem Umrühren verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis eine entschieden saure Reaction eingetreten ist (wozu 12 Theile verdünnte Säure hinreichen werden), bringt die trübe Flüssigkeit, nach Entfernung des Tiegels, in einen geräumigen irdenen Hafen und lässt darin absetzen. Nach 24stündiger Ruhe wird die über dem Niederschlage stehende Salzlauge abgegossen, durch frisches Wasser ersetzt, und diess Auswaschen so lange wiederholt, als das Wasser noch eine saure Reaction und einen Geschmack annimmt. Zuletzt sammelt man den Niederschlag auf einem mit Druckpapier überlegten Seihetuche und trocknet ihn in gelinder Wärme aus. Sein Gewicht wird 6 Theile und darüber betragen.

Vorgang. Der Salpeter besitzt vermöge des in seiner Säure enthaltenen grossen Antheils Sauerstoff, welchen er in der Glühhitze partiell fahren lässt, die Eigenschaft, Körper, auf die er bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung ist, im glühenden Flusse zu oxydiren. Die Salpetersäure tritt dabei so viel Sauerstoff an den zu oxydirenden Stoff, das Antimon, ab, dass letzteres zu Antimonsäure = SbO_5, sie selbst aber zu salpetriger Säure wird. Die gebildete Antimonsäure zersetzt ihrerseits einen Theil des neuentstandenen salpetrigsauren Kalis, indem sie sich mit dessen Kali vereinigt und die salpetrige Säure austreibt. Die geschmolzene Masse besteht demnach wesentlich aus antimonsaurem und salpetrigsaurem Kali, wozu noch, da stets ein Ueberschuss von Salpeter genommen wird, eine veränderliche Menge salpetersaures Kali kommt. Auf folgende Weise lässt sich der Process leicht übersehen.

2 M.-G. Sb und 5 M.-G. $KO + NO_5$ bilden:

2 M.-G. SbO_5 und 5 M.-G. $KO + NO_3$, und endlich:

2 M.-G. $KO + SbO_5$, 3 M.-G. $KO + NO_3$ und 2 M.-G. NO_3.

Auf 3224 Theile Antimonmetall sind daher 6325 Theile oder fast das Doppelte salpetersaures Kali nöthig; der Ueberschuss an Salpeter in dem Verhältniss von 4 : 10 Theilen darf nicht umgangen werden, denn einestheils verschafft er die Gewissheit, dass alles Antimon vollständig oxydirt ist, und anderntheils dient er dazu, um die beigemengte Kohle mit zu verbrennen. Der Zweck des Zusatzes der Kohle ist kein anderer, als die Oxydation des Antimons zu befördern. Indem sie nämlich selbst verbrannt wird

(verpufft), erzeugt sie momentan eine bedeutende Hitze und zwingt dadurch gleichsam das Antimon, den ihm von der Salpetersäure dargebotenen Sauerstoff begierig aufzunehmen. Ohne diesen Zusatz von Kohle geht die Verpuffung des Antimonmetalls mit Salpeter sehr langsam von Statten. Das Gemenge darf nicht auf einmal in den Tiegel geschüttet werden, denn die Verpuffung tritt dann so plötzlich und allgemein ein, dass der grösste Theil aus dem Tiegel geworfen wird. Das Glühen nach der Verpuffung geschieht, um etwa noch nicht vollständig oxydirte Theile der Masse vollständig zu oxydiren. Durch die Behandlung der Masse mit verdünnter Schwefelsäure wird das antimonsaure Kali zerlegt, das Kali tritt an die Schwefelsäure und die Antimonsäure fällt als Hydrat (mit 1 M.-G. Wasser verbunden) heraus. Gleichzeitig zerfällt auch, durch die Wirkung der Schwefelsäure, ein Theil des salpetrigsauren Kalis in seine Bestandtheile, die freigewordene salpetrige Säure zieht aber augenblicklich noch Sauerstoff aus der Luft an und verwandelt sich in Untersalpetersäure (NO_4), welche in braungelben Dämpfen entweicht. Wegen dieser nicht leicht zu hindernden Zersetzung eines grossen Antheils salpetrigsauren Kalis bedarf man auch mehr Schwefelsäure, als zur Trennung der Antimonsäure von ihrer Basis nöthig ist.

Die Salzlauge, welche schwefelsaures Kali nebst ein wenig salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali enthält, wird durch Verdunsten und Krystallisiren auf schwefelsaures Kali benutzt.

Prüfung. Die reine Antimonsäure ist gelb; in dem Zustande, wie sie hier erhalten wird, als Hydrat, bildet sie ein schneeweisses Pulver. Beim Erhitzen verliert das Hydrat erst das Wasser und wird gelb, dann 1 M.-G. Sauerstoff und stellt nun die sogenannte antimonige Säure $= SbO_4$ dar, welche, wie das Hydrat, weiss aussieht, aber eigentlich keine besondere Oxydationsstufe des Antimons, sondern eine Verbindung von Antimonoxyd und Antimonsäure ist:

$$2\,SbO_4 = SbO_3 + SbO_5.$$

Die Antimonsäure hat weder Geruch noch Geschmack, löst sich nicht im Wasser, und nur schwierig in Salzsäure. Besitzt sie schon als Hydrat eine gelbliche oder gelbe Farbe (in welchem Falle sie auch nach anhaltendem Glühen, d. h. nachdem sie in die sog. antimonige Säure übergegangen ist, beim Erkalten gelblich bleibt), so kann sie Eisenoxyd und Bleioxyd, von unreinem Spiessglanzmetall herrührend, enthalten. Diese beiden

Basen lassen sich der Antimonsäure mittelst verdünnter Säuren nicht entziehen, sie sind mit ihr chemisch verbunden; das antimonsaure Bleioxyd stellt die unter dem Namen „Neapelgelb" bekannte Malerfarbe dar. Zu ihrer nähern Nachweisung, ob nämlich nur eine jener Basen oder beide vorhanden sind, schmilzt man die Antimonsäure mit ihrem dreifachen Gewichte Schwefelleber, wodurch sie in leicht lösliches Schwefelantimon-Schwefelkalium verwandelt wird, behandelt die erkaltete Masse mit Wasser, wäscht den schwarzen Rückstand (Schwefeleisen, Schwefelblei) gut aus und digerirt ihn mit verdünnter Salpetersäure. Aus der salpetersauren Lösung fällt schwefelsaures Natron das Bleioxyd weiss, und bei Gegenwart von Eisenoxyd wird die überstehende Flüssigkeit von Schwefelcyankalium roth gefärbt. Antimonoxyd haltige Antimonsäure liefert durch Digestion mit Weinstein und Wasser, Filtriren und Abdampfen Krystalle von Brechweinstein.

Acidum succinicum.

(Sal succini. Bernsteinsäure, Bernsteinsalz.)

Formel: $C_4H_2O_3 + HO = \bar{S} + HO$.

Bereitung a) *der rohen, officinellen.* In eine gläserne untubulirte Retorte schütte man so viel gepulverten Bernstein, dass dieselbe kaum bis zur Hälfte davon angefüllt wird, lege die Retorte ins Sandbad, umgebe sie so hoch als möglich mit Sand, füge eine geräumige Vorlage, jedoch nicht luftdicht, an, gebe mässiges Feuer und unterhalte dasselbe so lange, bis der nach und nach vollständig geschmolzene Bernstein nicht mehr aufschäumt, sondern ruhig, ohne weisse Dämpfe auszustossen, fliesst. Die Vorlage muss durch einen Strahl kalten Wassers fortwährend abgekühlt werden. Nach dem Erkalten des Apparates wird die Retorte zerschlagen, die im Halse derselben hängende krystallinische Masse abgelöst, mit destillirtem Wasser in die Vorlage gespült, und der sämmtliche Inhalt der Vorlage in ein hohes schmales Cylinderglas gebracht. Nach 1 bis 2tägiger Ruhe, oder, wenn sich die öligen Theile auf der Oberfläche angesammelt haben, nimmt man dieselben mit einem baumwollenen Dochte ab, erhitzt die darunter befindliche wässrige Schicht, nebst den etwa am Boden befindlichen krystallinischen Theilen, in einer porcel-

lanenen Schale, filtrirt, wenn sich alles aufgelöst hat, und lässt krystallisiren. Die über den ausgeschiedenen Krystallen stehende Mutterlauge wird noch so oft abgedampft, als etwas daraus anschiesst. Sämmtliche Krystalle trocknet man in gelinder Wärme auf mehrfach zusammengelegtem Druckpapier.

Will man den Rückstand in der Retorte nicht benutzen, so kann man die Ausbeute an Bernsteinsäure um das Doppelte vermehren, wenn man den gepulverten Bernstein, bevor er in die Retorte kommt, mit $^1/_{12}$ seines Gewichts concentrirter, mit gleichen Theilen Wasser verdünnter Schwefelsäure in einer irdenen oder eisernen Schale so lange erhitzt, bis er dunkelbraun geworden ist, und übrigens, wie vorhin angegeben, verfährt.

b) *Der chemischreinen.* 6 Theile rohe Bernsteinsäure reibe man in einer porcellanenen Schale mit 36 Theilen Wasser an, setze so lange krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, als noch ein Aufbrausen entsteht (wozu 15—16 Theile erforderlich sind), filtrire die Auflösung von dem ausgeschiedenen Oele ab, setze dem Filtrate etwa 3 Theile frischgeglühte, gröblich gestossene Holzkohle hinzu, digerire damit 24 Stunden in einem Glaskolben bei gelinder Wärme, filtrire die Kohle wieder ab, präcipitire die klare Flüssigkeit vollständig mit Bleizucker (gegen 19 Th.), lasse absetzen, ziehe die überstehende Flüssigkeit (welche auf essigsaures Natron zu benutzen ist) ab, wasche den weissen Niederschlag vollständig mit Wasser aus und trockne ihn. Sein Gewicht wird fast 16 Theile betragen. Er wird fein zerrieben, mit $^3/_{10}$ seines Gewichts (d. h. 16 Th. Niederschlag mit $4^4/_5$ Th.) concentrirter, zuvor mit ihrer zwanzigfachen Menge Wassers verdünnter Schwefelsäure in einem porcellanenen Hafen oder bleiernen Kessel unter fleissigem Umrühren 2 Tage lang warm digerirt, darauf das Flüssige abfiltrirt, der Rückstand noch einige Male mit Wasser ausgewaschen und sämmtliche Flüssigkeiten in einer porcellanenen Schale zur Krystallisation abgedampft. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Lauge liefert durch weiteres Verdunsten noch mehr Säure. Zuletzt bleibt eine Mutterlauge, die fast nichts als Schwefelsäure enthält und weggegossen wird. Sämmtliche Krystalle müssen durch 1—2maliges Umkrystallisiren von der anhängenden Schwefelsäure befreit werden. Die Ausbeute beträgt $4^1/_2$ Theile.

Noch kürzer und bequemer ist folgende Methode. 6 Theile

rohe Säure versetze man in einer porcellanenen Schale mit 3 Theilen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 9 Theilen Wasser, erhitze das Ganze im Sandbade unter beständigem Umrühren mit einem gläsernen oder porcellanenen Stabe bis zur Trockne, bringe den Rückstand in einen Glaskolben, füge 72 Th. Wasser und 3 Theile mit Salzsäure gereinigte und frischgeglühte Knochenkohle hinzu, digerire mehrere Stunden im Sandbade, filtrire noch heiss, wasche die Kohle mit heissem Wasser aus und verdunste die Filtrate zur Krystallisation. Die Säure wird auf diesem Wege sogleich rein erhalten und beträgt ebenfalls $4\frac{1}{2}$ Theile von 6 Theilen roher.

Vorgang. a) Die Bernsteinsäure befindet sich in dem Bernstein theils frei, theils an Kalk gebunden, oder, was dasselbe ist, als saurer bernsteinsaurer Kalk. Bei der trocknen Destillation des Bernsteins wird die Säure zum Theil sublimirt; der an Kalk fester gebundene Antheil aber zerlegt sich nebst einer Portion Harz durch die Einwirkung der Hitze in verschiedene flüchtige Produkte, als: Wasser, Essigsäure, brenzliches Oel, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, von denen die gasförmigen aus dem Apparate (der desshalb nicht luftdicht verschlossen seyn darf) entweichen, die flüssigen aber mit der Bernsteinsäure in die Vorlage übergehen. Ein genaues Bild dieser Zersetzung lässt sich kaum geben, weil der Grad und die Dauer der Hitze dabei von dem grössten Einfluss sind, und es kann nur im Allgemeinen bemerkt werden, dass sich die Elemente (Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) der organischen Körper anders gruppiren. Der Rückstand in der Retorte ist das sogenannte Colophonium succini, welches zu Firnissen gebraucht wird.

Bei Anwendung der Schwefelsäure tritt diese an den Kalk, wodurch die Bernsteinsäure frei wird und ziemlich vollständig ohne Zersetzung entweichen kann. Was aber hier auf der einen Seite, durch eine vermehrte Ausbeute an Säure, gewonnen wird, geht auf der andern verloren, denn ein Theil Schwefelsäure (die im Ueberschuss angewandt werden muss) wirkt zersetzend auf das Harz, indem sie, um sich mit Wasser zu verbinden, demselben Wasserstoff und Sauerstoff entzieht und Kohlenstoff ausscheidet.

b) Beim Sättigen der rohen Bernsteinsäure mit Soda entweicht die Kohlensäure der letztern, es bildet sich leicht lösliches bernsteinsaures Natron, und das brenzliche Oel scheidet sich grösstentheils aus. Um die letzten Spuren Oeles zu entfernen, wird

die Auflösung mit frischgeglühter Kohle geschüttelt, wodurch sie sogleich allen Geruch verliert und ziemlich farblos erscheint. Würde man, statt frischgeglühter, gewöhnliche Kohle anwenden, so wäre ihre Wirkung fast Null, denn ihre Poren könnten nichts mehr aufnehmen, weil sie schon mit Luft und Wasser angefüllt sind; das Glühen hat zum Zweck, dieselbe auszutreiben und die Poren zur Aufnahme des Farbe- und Riechstoffs wieder fähig zu machen. — Um die Säure vom Natron zu befreien, muss sie erst an Bleioxyd gebunden werden; bei Anwendung von essigsaurem Bleioxyd bildet sich neben dem Niederschlage von bernsteinsaurem Bleioxyd auch essigsaures Natron.

1 M.-G. $NaO + \overline{S}$ und 1 M.-G. $PbO + \overline{A}$ bilden:

1 M.-G. $NaO + \overline{A}$ und 1 M.-G. $PbO + \overline{S}$.

1 M.-G. = 2020 bernsteinsaures Bleioxyd bedarf 1 M.-G. = 613 Schwefelsäure-Hydrat, oder 10 Theile — 3 Theile, zur vollständigen Zerlegung.

Wird rohe Bernsteinsäure mit Salpetersäure erhitzt, so zersetzt sich das brenzliche Oel durch die Einwirkung einer Portion Sauerstoff der Salpetersäure, Untersalpetersäure entweicht und im Rückstande bleibt geruchlose Bernsteinsäure, die aber noch etwas gelblich gefärbt ist. Um sie weiss zu erhalten, genügt eine einmalige Digestion ihrer Auflösung mit frischgeglühter Thierkohle; letztere muss aber vorher durch Salzsäure von allem Kalk befreiet worden seyn, damit das Präparat nicht kalkhaltig wird. Aus demselben Grunde darf hier auch keine Holzkohle genommen werden, denn die *freie* Bernsteinsäure würde Kali und Kalk daraus ausziehen, was von der Auflösung des bernsteinsauren Natrons nicht zu befürchten ist.

Prüfung. Die rohe (zum medicinischen Gebrauche taugliche) Bernsteinsäure bildet gelbliche, nach Bernsteinöl riechende und schmeckende, blättrige und nadelförmige Krystalle, die gereinigte erscheint in weissen, geruchlosen und schwach sauer schmeckenden Prismen. Sie löst sich in 25 Theilen kalten und 2 Theilen heissen Wassers, in 3 Theilen kalten und $1^1/_2$ Theilen heissen Alkohols von 80 Proc. auf; die Auflösungen reagiren sauer. In der Hitze schmilzt sie und verflüchtigt sich in weissen, Husten erregenden Dämpfen vollständig und unzersetzt; die rohe hinterlässt dabei eine Spur Kohle, welche von dem brenzlichen Oele herrührt. Bleibt ein beträchtlicherer Rückstand, so deutet diess auf fremde Beimischungen, welche absichtlich zugesetzt waren,

und der verschiedensten Art seyn können, z. B. Weinsteinsäure, Citronensäure, Boraxsäure, schwefelsaures Kali, Rohzucker, Weinstein u. s. w. Manche Beimengungen verflüchtigen sich aber auch mit der Bernsteinsäure, z. B. Kleesäure, Salmiak. Die Kleesäure erkennt man an dem weissen Niederschlage von kleesaurem Kalk, welchen salzsaurer Kalk in der Auflösung der Bernsteinsäure erzeugt. Entwickelt die Bernsteinsäure beim Zusammenreiben mit Aetzkalilauge Ammoniak, und giebt ihre Auflösung mit salpetersaurem Silber einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber, so ist Salmiak vorhanden. Anhängende Schwefesäure und Salpetersäure, welche sich ebenfalls beim Erhitzen der Bernsteinsäure mit verflüchtigen, entdeckt man in der wässrigen Lösung, erstere durch ein Barytsalz an dem weissen unlöslichen Niederschlage von schwefelsaurem Baryt, letztere durch Indigosolution an der Zerstörung der blauen Farbe. — Bildet der Rückstand von der Sublimation der Bernsteinsäure eine voluminöse Kohle, die zerrieben und mit einer Säure übergossen nicht braust, so kann die Verfälschung mit Citronensäure, Weinsteinsäure oder Rohzucker geschehen seyn. Erfolgt beim Uebersättigen einer Portion Bernsteinsäure mit Kalkwasser ein Niederschlag, der sich in Salmiaklösung wieder auflöst, so zeigt diess die Weinsteinsäure an; es bildet sich nämlich weinsteinsaurer Kalk, der von Salmiak leicht aufgenommen wird. Bringt Kalkwasser in der Kälte keine Trübung hervor, aber dann, wenn die Probe erhitzt wird, so ist Citronensäure vorhanden; der citronensaure Kalk hat nämlich die Eigenschaft, in der Kälte auflöslicher zu seyn, als in der Wärme. Erleidet die Säure durch Kalkwasser gar keine Veränderung, und ertheilt sie dem damit geschüttelten Wasser einen süssen Geschmack, so ist Zucker zugegen. Braust der kohlige Rückstand mit einer Säure, so war die Verfälschung mit Weinstein geschehen; aus dem Weinstein hatte sich nämlich durch das Glühen kohlensaures Kali gebildet. Ist der Rückstand weiss, löst er sich in Weingeist, und brennt dieser mit grüner Flamme, so besteht er in Boraxsäure. Löst er sich nicht in Weingeist, sondern nur in Wasser, und erzeugt in dieser Lösung ein Barytsalz einen starken weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag, so ist er schwefelsaures Kali.

Acidum sulphuricum purum.

(Acid. sulph. rectificatum. Reine rectificirte Schwefelsäure.)

Formel: $2\ SO_3 + 3\ HO$.

Bereitung. Eine beliebige, jedoch 9 Pfunde nicht übersteigende, Menge nicht rauchender, concentrirter (sogenannter englischer) Schwefelsäure giesse man in eine mit weitem und kurzem Halse versehene, nicht tubulirte Retorte in derjenigen Quantität, dass noch wenigstens $^2/_3$ des Retortenbauches leer bleiben, werfe einen dicken 6—8mal spiralig gewundenen Platindraht, hierauf noch $^1/_2$ Procent vom Gewichte der Säure zerriebenes schwefelsaures Ammoniak in die Säure, lege die Retorte in eine gusseiserne Kapelle auf eine dünne Lage Sand, umschütte sie so hoch als möglich mit Sand (die Retorte muss den Raum der Kapelle so ausfüllen, dass auch an den Seiten die Sandschicht möglichst dünn wird), stürze eine Kuppel von Eisenblech darüber, füge einen recht grossen Ballon ohne alle Lutirung an und stecke zwischen den Hals der Retorte und den des Ballons einen dicken Platindraht, damit nicht unmittelbar Glas auf Glas liegt. Den so vorgerichteten Apparat erhitze man anfangs gelinde, nach und nach aber so stark, dass der Boden der Kapelle glüht, während die Vorlage durch einen starken Strahl kalten Wassers beständig kalt gehalten wird. Sobald die Säure ins Kochen gekommen und etwa der sechste Theil davon übergegangen ist, wechsele man die Vorlage mit einer andern, die nun zur Aufnahme der reinen Säure dient. Die Destillation wird beendigt, wenn ohngefähr $^2/_3$ der Säure übergegangen sind. Waren alle angegebenen Bedingungen genau erfüllt, so kann man, von dem Beginn des Kochens der Säure an gerechnet, in 6 Stunden 6 Pfunde überziehen.

Vorgang. Die käufliche Schwefelsäure ist stets von mehreren Verunreinigungen begleitet, die zwar ihrer Anwendung in den meisten Fällen nicht hinderlich sind, aber doch für gewisse Zwecke beseitigt werden müssen. Hiezu dient die Destillation. Zieht man nicht mehr als $^2/_3$ ab, so bleiben fast alle fremdartige Körper im Rückstande, mit Ausnahme der etwa schon vorhandenen oder (durch Oxydation kohliger, von organischen Substanzen herrührender Theile auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure) in der Hitze erst gebildet werdenden schwefligen Säure, welche noch früher entweicht, als die Säure zu kochen anfängt, daher schon, sobald diess eintritt, die Vorlage gewechselt werden

könnte. Mit dem Wechseln wartet man aber besser bis zu dem bezeichneten Zeitpunkte (wenn $^1/_6$ übergegangen), damit auch die reine Säure nicht von den Anfangs übergehenden wässrigern Antheilen verdünnt wird. Enthält aber die Schwefelsäure, wie es nicht selten der Fall ist, Stickstoff-Verbindungen (welche ihr schon von der Darstellung in den Bleikammern her anhängen), so gehen dieselben mit der Schwefelsäure verbunden bei der Rectification über, müssen daher zuvor zerstört werden, wesshalb der Zusatz des schwefelsauren Ammoniaks vorgeschrieben ist. Dieses Salz zersetzt sich nämlich bei Gegenwart von Stickstoffoxyd oder einer andern Oxydationsstufe des Stickstoffs und einem grossen Ueberschuss Schwefelsäure in der Wärme in freie Schwefelsäure, Wasser und Stickgas. Stickstoffoxyd giebt folgendes Schema des Processes:

2 M.-G. $NH_4O + SO_3$ und 3 M.-G. NO_2 bilden:
2 M.-G. SO_3, 8 M.-G. HO und 5 M.-G. N.

Salpetersäure giebt folgendes Schema:

5 M.-G. $NH_4O + SO_3$ und 3 M.-G. NO_5 bilden:
5 M.-G. SO_3, 20 M.-G. HO und 8 M.-G. N.

Das Stickgas entweicht natürlich gleich im Anfange der Destillation. Die Quantität der in der Schwefelsäure enthaltenen Stickstoff-Verbindungen ist übrigens immer nur sehr klein, daher auch nur eine sehr kleine Menge des Ammoniaksalzes zu ihrer Zersetzung erfordert wird. Der in die Säure geworfene Platindraht dient, indem er die Hitze von dem Boden der Retorte schnell nach der Oberfläche der Säure leitet, zur Erzielung eines gleichmässigen Kochens; ohne diese Vorsicht würde das Kochen mehr stossweise geschehen, wodurch leicht etwas überspritzt und jedesmal plötzlich so viele Dämpfe entstehen, dass das Glas oft nicht Widerstand genug leisten kann und zerspringt. Zwischen den Hals der Retorte und Vorlage wird ein Platindraht gesteckt, um den nicht sogleich in der Vorlage verdichteten Dämpfen freien Austritt zu verschaffen und zu verhindern, dass durch unmittelbares Aufliegen des kältern Halses der Vorlage auf dem heissen Halse der Retorte ein Zerspringen des letztern herbeigeführt werde. Dennoch tritt dieser Uebelstand zuweilen ein (namentlich im Winter, wesshalb es, wenn irgend thunlich, besser ist, die Reinigung der Schwefelsäure nicht in dieser Jahreszeit vorzunehmen), und nichts Seltenes ist es, dass während der Destillation von der Mündung des Retortenhalses ein Stück Glas nach dem andern

abspringt und in die Vorlage fällt, was übrigens in der Regel nicht so weit geht, dass die Arbeit desshalb unterbrochen werden muss.

Die in der Retorte rückständige Säure wird man fast immer durch einen weissen flockigen Niederschlag, welcher kein schwefelsaures Blei, sondern neutrales schwefelsaures Eisenoxyd ist, getrübt finden; sie wird da verwendet, wo ihre Verunreinigungen keinen Nachtheil bringen, z. B. zur Bereitung der Salpetersäure u. s. w. — Es ist nicht rathsam, die Retorte, wenn sie auch nach der ersten Destillation keine sichtbare Verletzung zeigt, zu demselben Zwecke zum zweiten Male zu gebrauchen, denn eine gewisse Mürbheit hat das Glas doch erlangt und daher ist ein Springen desselben beim zweiten Male fast unausbleiblich.

Prüfung. Die durch Destillation gereinigte Schwefelsäure ist eine wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz und höchst saurem, ätzendem Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist, wenn die Vorlage gar nicht oder gleich beim Beginne des Kochens gewechselt wurde, immer etwas niedriger als das der in Arbeit genommenen Säure, und beträgt nicht über 1,800, weil im Anfange eine schwächere Säure übergeht und später erst die stärkere nachfolgt. Soll das reine Destillat dieselbe Dichtigkeit haben wie die käufliche conc. Säure (1,844), so darf das Wechseln der Vorlage nicht eher vorgenommen werden, bis etwa der sechste Theil der Säure übergegangen ist. Bei einem spec. Gewicht von 1,844 besteht sie aber *nicht aus gleichen Mischungsgewichten Säure und Wasser, wie man allgemein annimmt, sondern* aus 2 M.-G. Säure und 3 M.-G. Wasser, und bedarf einer Kälte von — 34° C., um zu krystallisiren. War hingegen die Vorlage gar nicht oder gleich beim Beginn des Kochens gewechselt worden, so krystallisirt das Destillat schon ein paar Grade über Null zum grössten Theile. In diesem so leicht krystallisirbaren Zustande enthält die Schwefelsäure 2 M.-G. Wasser. Lässt man endlich vor dem Wechseln der Vorlage erst $^1/_5$ — $^1/_4$ vom Inhalte der Retorte übergehen, so zeigt die nun folgende Säure gleichmässig ein spec. Gewicht von 1,852 und ist das einfache Hydrat $= SO_3 + HO$.

Die in der Schwefelsäure am häufigsten vorkommenden Verunreinigungen sind folgende: Organische Stoffe, die gewöhnlich von hineingefallenem Staub herrühren, ihre Gegenwart erkennt man an der bräunlichen Farbe der Säure. Die Ursache der

braunen Färbung, die bei grössern Mengen organischer Substanz bis ins Schwarze übergehen kann, ist die Abscheidung des Kohlenstoffs aus dem organischen Körper, dessen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss von Wasser von der nach Wasser begierigen Säure angezogen werden. Enthält der organische Körper nicht Sauerstoff genug, um allen Wasserstoff in Wasser zu verwandeln, so wird eine Portion Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflige Säure zerlegt. In der Regel tritt aber die schweflige Säure erst während der Rectification (s. oben) auf; man erkennt sie an ihrem eigenthümlichen Geruche nach brennendem Schwefel, und noch genauer an der milchigen Trübung von Schwefel, welche Schwefelwasserstoff augenblicklich in der verdünnten Säure erzeugt und die durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak nicht wieder verschwindet (s. Essigsäure). Arsenige Säure, welche durch Anwendung arsenhaltigen Schwefels in die Schwefelsäure gelangt und gegenwärtig eine der gewöhnlichsten Verunreinigungen ist, giebt sich durch den mittelst Schwefelwasserstoff entstehenden citronengelben, in kohlensaurem Ammoniak leicht löslichen Niederschlag von Schwefelarsen kund. Die Reaction erfolgt aber fast immer erst, nachdem das Gas schon einige Zeit durch die (verdünnte) Säure gestrichen ist, daher die Probe, wenn nicht sogleich Trübung eintritt, 12 — 24 Stunden bei Seite gestellt werden muss. Die leisesten Spuren von Arsen entdeckt man durch Behandlung der verdünnten Säure mit Zink im Marsh'schen Apparate (s. Salzsäure). — Setzt die Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser oder noch besser mit Alkohol ein rothes Pulver ab, so ist diess Selen, welches sich gleichfalls zuweilen im Schwefel befindet, und aus diesem in die Schwefelsäure gelangt. — Erzeugt Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag oder eine braune Färbung, so deutet diess auf Bleioxyd, herrührend von den zur Darstellung der Schwefelsäure dienenden bleiernen Apparaten. Der Niederschlag erfolgt sicherer, wenn die Säure zuvor mit Ammoniak beinahe gesättigt wurde. Zinnoxyd, dessen Quelle in den mit Zinn verlötheten Bleikammern zu suchen ist, erkennt man, wenn der mit Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag mit Schwefelammonium geschüttelt, letzteres wieder abfiltrirt, zur Trockne abgedampft und der Rückstand geglüht wird, wo dann ein weisses Pulver hinterbleibt. Das Schwefelammonium löst nämlich das Schwefelzinn, mit Zurücklassung des Schwefelbleies, auf; beim Abdampfen entweicht das Auflösungs-

mittel, und durch Glühen an der Luft wird das rückständige Schwefelzinn in entweichende schweflige Säure und feuerbeständiges Zinnoxyd verwandelt. — Eisenoxyd, von eisenhaltigen Materialien herrührend, giebt Kaliumeisencyanür in der mit Ammoniak beinahe gesättigten Säure durch einen blauen Niederschlag von Berlinerblau (s. Essigsäure) zu erkennen; auch erzeugt dann überschüssiges Ammoniak allein bräunliche Flocken von Eisenoxydhydrat. — Entsteht durch Uebersättigen mit Ammoniak ein nur wenig gefärbter Niederschlag, so kann Thonerde zugegen seyn; um hierüber Gewissheit zu erlangen, schüttle man den Niederschlag mit Kalilauge, welche die Thonerde auflöst und das Eisenoxyd zurücklässt, filtrire und setze zu dem Filtrat Salmiak, wodurch nach kurzer Zeit eine weisse Trübung erfolgen wird. Das Kali zersetzt nämlich den Salmiak, bildet Chlorkalium, Ammoniak entweicht und die ihres Auflösungsmittels beraubte Thonerde scheidet sich aus. Entsteht in der Schwefelsäure, nach der Behandlung mit überschüssigem Ammoniak, durch oxalsaures Ammoniak eine weisse Trübung, so deutet diess auf Kalk. — Um überhaupt zu erfahren, ob die Schwefelsäure fremdartige feuerbeständige Körper enthält, verflüchtige man etwa 1 Loth derselben in einem Platintiegel. — Endlich findet man, wie schon oben erwähnt, zuweilen in der Schwefelsäure Verbindungen derselben mit Stickstoffoxyden, die sich schon in der Bleikammer gebildet haben und bei der Concentrirung der Säure in dieser zurückgeblieben sind. Um eine solche Verunreinigung zu entdecken, lege man einen Krystall Eisenvitriol in die Säure; man sieht dann nach einiger Zeit um denselben eine braune Färbung entstehen. Diese Färbung kommt von der Zersetzung der Verbindung der Schwefelsäure mit dem Stickstoffoxyd, und der Absorption des letztern durch das Eisensalz her. Bleibt die Probe noch länger stehen, oder erhitzt man sie, so verschwindet die Färbung grösstentheils wieder, weil nun das Eisenoxydulsalz zu Oxydsalz wird und das Stickoxydgas entweicht.

Anmerkung. Eine Mischung von 1 Theil conc. Säure und 5 Theilen Wasser ist die verdünnte Schwefelsäure (Acidum sulphuricum dilutum), deren spec. Gewicht = 1,125 beträgt.

Acidum sulphurosum.

(Spiritus sulphuris. Schweflige Säure, Schwefelgeist.)

Formel: $SO_2 + xHO$.

Bereitung. Man bediene sich hiezu desselben Apparates, welcher bei „Acidum hydrothionicum" abgebildet ist. In den Kolben a gebe man 1 Theil frisch geglühte, gröblich gestossene Holzkohlen und 8 Theile conc. Schwefelsäure, in die Flasche b etwas Waschwasser und in die Flasche c 36 Theile destillirtes Wasser. Den Kolben erhitzt man am besten im Sandbade, unterhält das Feuer so lange, als noch Gasentwicklung stattfindet, lüftet nach Beendigung derselben sogleich die Korkstöpsel und bewahrt den Inhalt der Flasche c, dessen Gewicht nun 40 Theile betragen wird, in einem mit Glasstöpsel zu verschliessenden Glase auf.

Vorgang. Kohle und conc. Schwefelsäure wirken in der Kälte fast gar nicht aufeinander ein; wird aber das Gemenge erhitzt, so entzieht die Kohle der Säure 1 M.-G. Sauerstoff und bildet Kohlenoxydgas, welches nebst der entstandenen schwefligen Säure entweicht.

1 M.-G. C und 1 M.-G. SO_3 bilden:
1 M.-G. CO und 1 M.-G. SO_2.

75 Theile reiner Kohlenstoff bedürfen also 613 Theile Schwefelsäurehydrat ($SO_3 + HO$) oder 1 Theil 8 Theile. Die Holzkohle, welche angewendet wird, ist zwar kein reiner Kohlenstoff, sondern enthält, ausser einigen Procenten mineralischer Stoffe, stets etwas Wasserstoff; dafür ist aber zu bedenken, dass die käufliche Schwefelsäure mehr als 1 M.-G. Wasser hat, so dass von 1 Theil Kohle auf 8 Theile dieser Säure immer noch ein Ueberschuss bleibt. Ein wenig Schwefelsäure geht auch, was sich nicht vermeiden lässt, unzerlegt über und sammelt sich in dem Waschwasser der Flasche b. Von dem mit dem schwefligsauren Gase auftretenden Kohlenoxydgase bleibt nur ein sehr geringer Antheil bei der schwefligen Säure in der Flasche c, denn es löst sich sehr schwer in Wasser und entweicht daher fast gänzlich in die Luft. — Ungeachtet des überschüssig vorhandenen Kohlenstoffs tritt auch stets ein wenig Kohlensäure auf, die aber ebenfalls in die Luft entweicht.

Prüfung. Die in Wasser gelöste schweflige Säure ist eine farblose Flüssigkeit von demselben erstickenden Geruch und Ge-

schmack, welchen der Dunst des brennenden Schwefels verursacht. Eingetauchtes Lackmuspapier wird davon gebleicht; taucht man das gebleichte Papier sogleich in Ammoniakflüssigkeit, so erscheint die blaue Farbe wieder, nicht aber, wenn das Papier längere Zeit in der schwefligen Säure verweilt hatte, denn in diesem Falle ist das Pigment zerstört. Das spec. Gewicht der nach der gegebenen Vorschrift bereiteten Säure beträgt 1,030; sie enthält in diesem Zustande $^1/_{10}$ ihres Gewichts wasserfreie Säure. Ihre gewöhnlichste Verunreinigung, die sich nach längerm Aufbewahren durch Anziehen von Sauerstoff aus der Luft bildet, aber ihren meisten Anwendungen nicht schadet, ist Schwefelsäure; man entdeckt sie durch ein Barytsalz an dem in Säuren unlöslichen weissen Niederschlage.

Acidum superchloricum.

(Ueberchlorsäure, Oxydirte Chlorsäure.)

Formel: $ClO_7 + xHO$.

Bereitung. In eine gläserne Retorte, welche von den darin zu behandelnden Materialien nur zu $^1/_3$ angefüllt werden darf, gebe man 5 Theile überchlorsaures Kali (s. Kali superchloricum), 10 Theile conc. (engl.) Schwefelsäure und 2 Theile Wasser, lege die Retorte ins Sandbad, füge eine Vorlage, jedoch ohne Lutum, an und erwärme gelinde durch untergelegte Kohlen, während der Recipient kühl gehalten wird. Bei der ersten Einwirkung der Hitze wird das Gemenge in eine klare Flüssigkeit verwandelt, dann entsteht, unter Entwicklung weisser Dämpfe, eine dickliche Salzmasse, die fortwährend schäumt und einen Geruch nach Chlor verbreitet; endlich kommt diese wieder zum ruhigen und klaren Fluss, und wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, lässt man den Apparat erkalten. Hierauf stelle man die Vorlage, deren Inhalt nahe an $3^1/_2$ Theile betragen wird, ins Sandbad, erwärme kurze Zeit, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist, schlage die darin gebliebene kleine Menge Salzsäure durch schwefelsaures Silberoxyd, von dem man auf $3^1/_2$ Unzen Destillat etwa 10 Gran bedarf, die mit übergegangene Schwefelsäure durch kohlensaures Baryt (gegen 3 Drachmen werden auf $3^1/_2$ Unzen Destillat ausreichen) nieder, filtrire die Niederschläge ab und wasche sie aus. Die saure Flüssigkeit nebst

den Waschwässern giesse man in die vorher gereinigte Retorte, erhitze so lange gelinde (ohne dass die Flüssigkeit ins Kochen kommt) im Sandbade, bis die übergehenden Dämpfe anfangen, das Lackmuspapier zu röthen, lege dann eine Vorlage an und destillire bis beinahe zur Trockne. Wenn der grössere Theil der Säure übergegangen ist, nimmt die noch rückständige Flüssigkeit eine gelbliche Farbe an, und man bemerkt in der Nähe der Retorte abermals den Geruch nach Chlor. Das Destillat befreie man durch gelindes Erwärmen von dem anhängenden Chlor und bewahre es in einem mit Glasstöpsel versehenen Glase auf. Sein Gewicht wird nahe an $2^1/_2$ Theile betragen.

Vorgang. Wird überchlorsaures Kali mit überschüssiger Schwefelsäure erwärmt, so trennt sich die Ueberchlorsäure von dem Kali und verflüchtigt sich, und saures schwefelsaures Kali bleibt zurück.

1 M.-G. $KO + ClO_7$ und 2 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. $KO + SO_3$, $HO + SO_3$ und 1 M.-G. $ClO_7 + HO$.

1733 Theile überchlorsaures Kali würden also nur 1226 Th. Schwefelsäure-Hydrat bedürfen; allein, um alles Salz zu zerlegen, hat man einen *bedeutenden* Ueberschuss von Säure nöthig. Dabei tritt aber der nicht zu beseitigende Uebelstand ein, dass die grössere Menge (nach meinen Erfahrungen vier Fünftel) der in Freiheit gesetzten Ueberchlorsäure (offenbar wegen der hohen Temperatur, welche die Masse angenommen) in Chlor und Sauerstoff zerfällt, die grösstentheils aus dem Apparate entweichen und desshalb das Lutiren unzulässig machen. Ein kleiner Theil Chlor bleibt, nebst frei mit übergegangener Schwefelsäure, in dem Destillate; ersteres wird durch das Silbersalz, letztere durch kohlensauren Baryt niedergeschlagen. Es versteht sich, dass diese Fällungsmittel in nicht zu grossem Ueberschusse zugesetzt werden müssen. Die Niederschläge müssen durch Filtriren von der Ueberchlorsäure getrennt werden, denn versucht man, diess durch Destillation zu bewirken, so entsteht ein so heftiges Spritzen, dass das Destillat ganz milchig erscheint. Das Destilliren der von den Niederschlägen getrennten Säure hat theils den Zweck, das überschüssig zugesetzte Silber und den Baryt zu entfernen, welche dabei zurückbleiben, theils die durch die Waschwasser verdünnte Säure wieder zu concentriren. Zuerst geht nämlich reines Wasser über, und erst, wenn die Säure eine Dichtigkeit von 1,224 hat, verflüchtigt auch sie sich, aber nicht gleichförmig, sondern

im Anfange kommt eine schwächere Säure, die rückständige Flüssigkeit concentrirt sich immer mehr, so dass sie gegen das Ende als einfaches Hydrat erscheint, welches sich in dem kältern Theile des Retortenhalses als eine dünne krystallinische Rinde anlegt. Diese Rinde verschwindet aber sehr bald von selbst wieder durch Anziehung von Wasser. Zugleich mit der grössern Concentrirung des Rückstandes erhöhet sich die Temperatur desselben und veranlasst neuerdings ein Zerfallen eines kleinen Theils Ueberchlorsäure in Chlor und Sauerstoff, daher auch dieses rectificirte Destillat nicht ganz frei von Chlor ist. Wenn man es indessen gelinde erwärmt hat, so zeigt salpetersaures Silber kaum eine Spur von Salzsäure darin an. Um die Ueberchlorsäure absolut frei von Salzsäure zu bekommen, ist es am besten, bei der Rectification die Vorlage zu wechseln, wenn etwa $^2/_3$ der Säure übergegangen sind.

Prüfung. Die nach der gegebenen Vorschrift bereitete Säure ist eine wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit von starkem, aber angenehm saurem, hintennach süsslichem Geschmack. Sie röthet stark das Lackmuspapier, ohne es zu bleichen. Ihr spec. Gew. beträgt 1,224, und ihr Procentgehalt an wasserfreier Säure in diesem Concentrations-Zustande = 28. (Bei 1,120 spec. Gew. hat sie 19, und bei 1,180 spec. Gew. 24 Proc.). Salpetersaures Silber, sowie salpetersaurer Baryt dürfen keine Trübungen darin hervorbringen. In der Hitze muss sie sich vollständig verflüchtigen.

Acidum tannicum.

(Tanninum. Gerbesäure, Gerbestoff.)

Formel: $C_{54}H_{22}O_{34} = C_{51}H_{19}O_{31} + 3\,HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge feingepulverter Galläpfel wird in eine mit weiter Mündung versehene Flasche geschüttet, so viel Schwefeläther von 0,750 spec. Gew. darauf gegossen, dass, nachdem das Pulver getränkt ist, was man durch Umrühren mit einem hölzernen Stabe befördert, derselbe noch 1 Finger hoch darüber steht (wozu man $^2/_3$ vom Gewichte der Galläpfel nöthig hat), die Flasche mit Blase gut verschlossen und

2 Tage lang, unter öfterm Umschütteln des Inhalts, bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Hierauf wird der Brei auf ein dichtes, doch nicht zu feines, leinenes Seihetuch, welches über einer recht weiten Porcellanschale ausgespannt ist, gegeben; es läuft sogleich ein klarer, grünlich-gelber Sirup ab, welcher eine concentrirte Auflösung der Gerbesäure ist. Zur vollständigern Trennung derselben von dem Pulver muss das Tuch zusammengebunden und in einer hölzernen Presse so stark als möglich ausgedrückt werden. Das rückständige Pulver wird noch zweimal ebenso, jedesmal mit derselben Menge Schwefeläther behandelt, die Porcellanschale, worin alle 3 Auszüge sich befinden, in ganz gelinde Wärme gestellt und ihr Inhalt unter Umrühren mit einem hölzernen oder porcellanenen Spatel vollkommen ausgetrocknet. Bei dem zweiten und dritten Ausziehen thut man wohl, das einmal gebrauchte Seihetuch zusammengefaltet mit in die Flasche zu legen, damit es seine Biegsamkeit behält. — Die Galläpfel sind, wenn auch anscheinend gut, doch in ihrem Gehalte an Gerbesäure sehr verschieden, wie ich gefunden habe, daher die Ausbeute nicht immer gleich ausfällt. Von 24 Theilen Galläpfeln wechselte dieselbe in meinen Versuchen zwischen 6 und 12 Theilen.

Vorgang. Die Gerbesäure befindet sich in den Galläpfeln im freien Zustande; die vorstehend beschriebene Darstellungsmethode ist also ein blosses Ausziehen der Säure und Befreien derselben von dem Auflösungsmittel durch Verdunstung. Der Aether wird desshalb, statt des Wassers oder Weingeistes, genommen, weil er nur die reine Gerbesäure aufnimmt und die extractiven Bestandtheile der Galläpfel nicht angreift. Der gewöhnliche officinelle (noch etwas Wasser und Weingeist enthaltende) Aether eignet sich dazu am besten, denn je reiner er ist, desto minder ist seine auflösende Kraft auf die Gerbesäure. Den angewandten Aether muss man schon verloren geben, denn die Wiedergewinnung desselben (durch Abdestilliren) würde nur schwierig zu bewerkstelligen seyn und dem Präparate leicht nachtheilig werden. Aus diesem Grunde halte ich auch ein viertes Ausziehen nicht für zweckmässig, weil der hiezu verbrauchte Aether ebenso viel kosten würde, als die geringe Menge der dabei gewonnenen Säure. Die dreimal extrahirten Galläpfel lassen sich aber noch zur Bereitung der Schreibtinte benutzen.

Prüfung. Die reine Gerbesäure bildet eingetrocknet eine

harzartige, unkrystallinische Masse, welche zerrieben als ein blass grünlichgelbes, geruchloses, luftbeständiges Pulver erscheint. Sie besitzt einen höchst adstringirenden Geschmack und röthet stark das Lackmuspapier. Wasser löst sie sehr leicht auf, auch wässriger Weingeist und Aether, aber absoluter Weingeist und Aether nehmen weniger davon auf. Als flüssiges Reagens darf sie nur in geistiger, nicht in wässriger Lösung, vorräthig gehalten werden, denn im letztern Falle zersetzt sie sich nach und nach (s. Gallussäure).

Acidum tanningenicum.

(Tanningensäure, Catechusäure, Catechin.)

Formel: $C_{15}H_5O_5 + HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge Catechu wird fein gestossen, mit dem vierfachen Gewichte kalten Wassers übergossen, 8 Tage lang damit unter fleissigem Schütteln in Berührung gelassen, dann das Ganze in einen Trichter gegeben, dessen Ausflussröhre mit etwas Baumwolle verstopft ist, und der Rückstand so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Abgelaufene keinen Geschmack und keine Farbe mehr besitzt. Das so behandelte Catechu wird getrocknet, zerrieben, in einer Retorte mit der achtfachen Menge Wassers gekocht, wodurch es sich auflöst, zu der kochenden Lösung so lange Bleiessig gesetzt, bis eine abfiltrirte Probe die Farbe des alten Rheinweins hat (man gebraucht beinahe so viel Bleiessig von 1,36 spec. Gew. als das gewaschene Catechu wiegt) und durch mehrere bereitstehende Filtra so heiss als möglich filtrirt. Die Rückstände auf den Filtern werden noch mit etwas kochendem Wasser abgewaschen, sämmtliche Filtrate in einem Cylinder zusammengegossen, dieser mit Blase verbunden und zum Erkalten hingestellt. Nach 24 Stunden findet man alles in einen weissen körnigen Brei verwandelt. Man bringt denselben auf ein leinenes Seihetuch, wäscht die Masse so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr bleihaltig ist (mit Schwefelwasserstoff keine schwarze Färbung mehr zeigt), drückt sie stark aus, bringt sie in eine thierische Blase, verbindet diese luftdicht und hängt sie zum Austrocknen des Inhalts an einen mässig warmen Ort. Die trockne Säure wird in ein Glas gethan und dieses sorgfältig verschlossen. Ihr Gewicht beträgt $^1/_3$ von dem des gewaschenen Catechu.

Vorgang. Das Catechu besteht der Hauptsache nach aus 2 Säuren, aus der den thierischen Leim fällenden, aber die Eisenoxydsalze nicht verändernden *Catechugerbsäure*, und der den Leim nicht fällenden, aber die Eisenoxydsalze dunkelgrün färbenden Catechusäure. Beide werden durch kaltes Wasser getrennt, in welchem sich die erstere leicht, die letztere aber fast gar nicht auflöst. Aus diesem Grunde wird das Catechu gewaschen. Die Catechusäure wird aber von kochendem Wasser in grösster Menge aufgenommen, daher sich das gewaschene Catechu beim Kochen mit Wasser bis auf einige Unreinigkeiten vollständig löst. Um die mitaufgelösten färbenden und extractiven Körper zu entfernen, wird der Bleiessig zugesetzt, dessen Bleioxyd mit jenen unlösliche Verbindungen bildet, die man durch Filtriren trennt. Der durch Abkühlen ausgeschiedenen Säure bleibt noch eine geringe Menge essigsaures Bleioxyd anhängen, welche jedoch durch mehrmaliges Auswaschen mit kaltem Wasser vollständig entfernt werden kann, und ein nochmaliges Auflösen in heissem Wasser und Krystallisiren unnöthig macht. Die Säure besitzt nämlich eine ausserordentliche Neigung, sich an der Luft zu zersetzen und safranartig zu färben, wesshalb man mit ihrer Darstellung so rasch als möglich seyn muss; daher darf sie auch nicht an der Luft, sondern muss entweder unter der Luftpumpe oder in einer Blase getrocknet werden. Die thierische Blase gestattet dem in der noch feuchten Säure befindlichen Wasser freien Durchgang durch ihre Poren, ohne dass von Aussen die Luft hineindringen kann, und sobald alle Feuchtigkeit verdunstet ist, schliessen sich die Poren.

Prüfung. Die Tanningensäure schiesst in weissen körnigen, aus feinen Nadeln bestehenden Massen an, die getrocknet ein weisses, leichtes, geruchloses und süsslich schmeckendes Pulver darstellen. War bei ihrer Bereitung, namentlich beim Trocknen, die Luft nicht sorgfältig ausgeschlossen, so geht ihre Farbe ins Safranartige und Braune über. Diese Farbenveränderung beruht auf der Zersetzung der Säure; ob hierbei die Bildung 2 neuer Säuren, der *Japonsäure* $= C_{12}H_4O_4$ und *Rubinsäure* $= C_{18}H_6O_6$, welche zusammengenommen = 2 M.-G. wasserfreier Tanningensäure sind, stattfindet, bedarf noch einer nähern Untersuchung.

Die reine Säure löst sich in 3—4 Theilen kochendem Wasser, aber erst in 16000 Theilen kaltem; leicht in heissem und kaltem Alkohol, in 7 Theilen kochendem und in 120 Theilen kaltem

Aether vollständig auf; die Auflösungen röthen das Lackmus. Eisenoxydlösungen werden davon dunkelgrün gefärbt, Leimauflösung erleidet aber keine Trübung, wie schon oben angeführt wurde. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird ihr aber, unter Abscheidung einer braungefärbten Substanz, die Eigenschaft ertheilt, den Leim zu fällen, und wegen dieses Verhaltens erhielt sie den Namen Tanningensäure (von tanninum: Gerbestoff und *γιγνομαι*: werden). Ein Uebermaass von Salpetersäure zerstört sie indessen gänzlich.

Acidum tantalicum. *)

(Acidum columbicum. Tantalsäure, Columbsäure.)

Formel: $Ta O_3$.

Bereitung. Eine beliebige Menge feingepulverten und geschlemmten Tantalits (ich bediente mich des zu Bodenmais in Bayern vorkommenden) wird mit seinem sechsfachen Gewichte getrockneten zweifach schwefelsauren Natrons (oder Kalis) innig gemengt und in einem Platintiegel so lange erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst und nichts Schwärzliches mehr wahrnehmen lässt. Die Hitze muss im Anfange sehr gelinde seyn, weil das Gemenge heftig schäumt, und darf erst dann, wenn kein Steigen mehr stattfindet, bis zum Glühen des Tiegels verstärkt werden. Der geschmolzene Kuchen wird mit viel Wasser ausgekocht, der Rückstand ausgewaschen, mit etwa seinem doppelten Gewichte Königswasser warm digerirt, so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, hierauf mit dem doppelten Gewicht des angewandten Tantalits Schwefelammonium in einer verschlossenen Flasche mehrere Tage lang geschüttelt, filtrirt, gewaschen, der Inhalt des Filters wiederum mit Salzsäure gekocht, filtrirt und ausgewaschen. Das letzte Auswaschen dauert ziemlich lange, darf aber nicht eher beendigt werden, bis jede Spur freier Salz- und Schwefelsäure entfernt ist.

*) Ich habe diesen Namen nur als generellen der metallischen Säure der Tantalite beibehalten, denn nach H. Rose enthalten nicht alle Tantalite ein und dieselbe Säure; so z. B. ist die des Tantalits von Bodenmais ein Gemenge von 2 neuen Säuren, welche dieser Chemiker Niobsäure und Pelopsäure nennt.

Das so gereinigte Präparat wird getrocknet und schliesslich in einem Tiegel von Platin oder Porcellan so lange geglüht, als noch schweflige Säure (die leicht durch den Geruch erkannt werden kann) entweicht. Die so gewonnene Tantalsäure beträgt etwas mehr als die Hälfte des in Arbeit genommenen Tantalits.

Vorgang. Der Tantalit von Bodenmais besteht nach der Analyse von Vogel aus 75 Theilen Tantalsäure, 17 Th. Eisenoxydul, 5 Th. Manganoxydul und 1 Th. Zinnoxyd. Beim Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Natron oder Kali entzieht das zweite Mischungsgewicht Schwefelsäure des Alkalisalzes dem Mineral sein Eisen, Mangan und Zinn. Die geschmolzene Masse enthält also: neutrales und (wegen überschüssig zugesetzten doppeltschwefelsauren Alkalis, was zur Beförderung der Zersetzung nothwendig ist) zweifachschwefelsaures Alkali, schwefelsaures Eisenoxydul (zum Theil durch den Luftzutritt in Oxydsalz übergegangen), schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Zinnoxyd und freie Tantalsäure. Von diesen lösen sich durch Behandlung mit Wasser auf: das schwefelsaure Alkali, das schwefelsaure Manganoxydul und von dem schwefelsauren Eisen und Zinn der grösste Theil, während ein kleiner Theil der beiden letztern Salze, in einen unlöslichen basischern Zustand versetzt, mit der Tantalsäure zurückbleibt. Die darauf folgende Digestion mit Königswasser (s. Acidum molybdaenicum) entzieht dem Rückstande noch Eisen- und Zinnoxyd, aber nicht vollständig; um daher den letzten Rest dieser Metalle zu trennen, wird das Schwefelammonium angewandt, welches dieselben in höchste Schwefelmetalle verwandelt, von denen sich das Schwefelzinn in dem (überschüssigen) Reagens auflöst, das Schwefeleisen aber zurückbleibt und der Tantalsäure eine graue bis schwarze Farbe ertheilt. Salzsäure zerlegt dieses Schwefeleisen unter Bildung von leicht löslichem Eisenchlorür, Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Zurücklassung von Schwefel.

1 M.-G. FeS_2 und 1 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. $FeCl$, 1 M.-G. HS und 1 M.-G. S.

Um endlich die Tantalsäure von dem beigemengten Schwefel zu befreien, wird sie zum Glühen erhitzt.

Prüfung. Die Tantalsäure ist ein weisses, schweres, geruch- und geschmackloses, unschmelzbares Pulver, unlöslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Kalilauge. Im nicht geglüheten (Hydrat-) Zustande röthet sie feuchtes Lackmuspapier. — Ihre

gewöhnlichsten Verunreinigungen sind Eisenoxyd und Kieselsäure. Ein Gehalt von Eisenoxyd ertheilt ihr eine gelbe Farbe, und ist er nur sehr gering, so färbt sie sich doch beim Uebergiessen mit Schwefelammonium grau. Kieselsäure erweist sich dadurch, dass die Tantalsäure in Phosphorsalz (phosphorsaurem Ammoniak-Natron) eingeschmolzen, nicht vollständig aufgelöst wird, sondern ein trübes Glas giebt.

Acidum tartaricum.

(Sal essentialis Tartari. Weinsteinsäure.)

Formel: $C_4H_2O_5 + HO = \bar{T} + HO$.

Bereitung. 12 Theile gereinigter Weinstein werden in einem bleiernen Kessel mit 60 Theilen Wasser übergossen, das Ganze unter fleissigem Umrühren (um das Anlegen des Salzes, wodurch das Metall leicht schmelzen würde, zu verhindern) bis nahe zum Sieden erhitzt, und nach und nach löffelweise so lange Kalkhydrat eingetragen, bis die saure Reaction ganz verschwunden ist. $2^1/_3$ Theile Kalkhydrat werden dazu ausreichen. Hierauf giesst man zu der trüben Lauge, ohne sie weiter zu erwärmen, eine schon bereitstehende Auflösung von 4 Theilen geglühtem salzsaurem Kalk in 12 Theilen Wasser, leert den gesammten Inhalt des Kessels in einen irdenen Hafen oder, bei grössern Mengen, in ein hölzernes Fass und lässt 2 Tage lang ruhig stehen. Die überstehende klare Lauge wird abgezapft, der pulverige Rückstand mit so viel Wasser übergossen, als die abgezapfte Lauge betrug, nach eintägiger Ruhe das Wasser abgelassen, dieselbe Operation so oft wiederholt, bis das Wasser ganz geschmacklos abläuft, der Rückstand auf einen leinenen Spitzbeutel gegeben, ausgepresst und getrocknet. Sein Gewicht beträgt gegen 16 Theile. — 16 Theile dieses wohl ausgetrockneten Rückstandes (weinsteinsaurer Kalk) werden in demselben bleiernen Kessel mit einem Gemisch von 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 54 Theilen Wasser übergossen, und das Ganze unter fleissigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel 2 Tage lang in warmer Digestion gehalten, während welcher Zeit das verdunstete Wasser zuweilen durch neues ersetzt wird, damit die Masse einen gewissen Grad von

Flüssigkeit behalte. Man giebt nun die breiige Masse auf einen leinenen Spitzbeutel, presst aus, vertheilt den Rückstand wieder in frischem Wasser, kolirt und wiederholt diess so oft, als das Ablaufende noch sauer schmeckt. Sämmtliche Flüssigkeiten werden in dem vorher gereinigten Kessel bis auf etwa 24 Theile verdampft, wenn es nöthig ist, kolirt, in eine porcellanene Schale gegossen, im Sandbade bei gelinder Wärme so weit abgedampft, bis eine herausgenommene und kalt gestellte Probe grösstentheils erstarrt, und dann einige Tage lang in derselben Schale an einem kühlen Orte gelassen. Die ausgeschiedene krystallinische Masse wird von der Mutterlauge getrennt, letztere noch einmal abgedampft, in Folge dessen noch etwas anschiessen wird, sämmtliche krystallisirte Säure in ihrem doppeltem Gewicht reinen Wassers aufgelöst, von etwas ausgeschiedenem Kalksalze abfiltrirt und abermals zum Krystallisationspunkte verdunstet. Sollte die Lauge durch irgend einen Umstand (hineingefallene organische Körper etc.) sehr braun gefärbt seyn, so tröpfle man in dieselbe während des Verdunstens so lange reine Salpetersäure bis sie nur noch blassgelb ist. Die zum zweiten Male erhaltenen Krystalle müssen, um sie von anhängender Schwefelsäure und Kalk möglichst zu befreien, noch ein- oder zweimal umkrystallisirt werden. Das Gewicht der so gereinigten Säure beträgt 8 — 9 Theile.

Vorgang. Der gereinigte Weinstein besteht (abgesehen von einem geringen Gehalte an Kalk) aus 1 M.-G. Kali, 2 M.-G. Weinsteinsäure und 1 M.-G. Wasser $= KO + \bar{T}, HO + \bar{T}$; das Kalkhydrat ist $CaO + HO$. Kommen beide unter Vermittlung des Wassers in Berührung, so tritt das zweite Mischungsgewicht Weinsteinsäure des Weinsteins an den Kalk und fällt damit als unlösliche Verbindung zu Boden, während das entstandene neutrale weinsteinsaure Kali aufgelöst bleibt. Die Einwirkung erfolgt zwar auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig, wird aber durch Wärme beschleunigt. Um aus dem neutralen weinsteinsauren Kali ebenfalls die Säure zu gewinnen, muss ein Kalksalz mit stärkerem elektronegativem Faktor, zur Aufnahme des Kalis, angewandt werden, und hiezu dient das Chlorcalcium, welches mit dem weinsteinsauren Kali die Bestandtheile austauschend, weinsteinsauren Kalk und leichtlösliches Chlorkalium bildet.

1 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T})$, 1 M.-G. $CaO + HO$,
1 M.-G. $CaCl$ und 6 M.-G. HO bilden:
2 M.-G. $CaO + \bar{T} + 4\,HO$ und 1 M.-G. KCl.

2352 Theile Weinstein erfordern also der Rechnung zufolge 462 Theile Kalkhydrat und 693 Theile Chlorcalcium, und liefern 3250 Theile weinsteinsauren Kalk. Diese Gewichtsverhältnisse lassen sich aber, wegen nicht völliger Reinheit der Materialien, nie so genau einhalten. — Die Zerlegung des weinsteinsauren Kalks durch Schwefelsäure beruht auf der grössern Verwandtschaft der letztern zum Kalke:

1 M.-G. $CaO + \bar{T} + 4\,HO$ und 1 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G $CaO + SO_3$ und 1 M.-G. $\bar{T} + HO$.

1625 Theile weinsteinsaurer Kalk bedürfen also 613 Theile Schwefelsäure-Hydrat, oder 16 Theile: 6 Theile. Das Reinigen der Lauge, wenn sie sehr gefärbt seyn sollte, durch Salpetersäure beruht darauf, dass letztere Sauerstoff an die färbenden (kohligen) Theile abgiebt, wodurch Kohlensäure und Untersalpetersäure entstehen, welche entweichen. Die Salpetersäure muss aber nur sehr vorsichtig und nicht im Ueberschuss angewandt werden, weil sich sonst leicht ein Theil der Weinsteinsäure selbst zerlegt und andere Produkte, z. B. Kleesäure, bildet, die dem Präparate beigemischt bleiben. Die Ausbeute aus 12 Theilen Weinstein sollte eigentlich über 9 Theile betragen; wegen des nothwendigen mehrmaligen Umkrystallisirens geht aber stets etwas Säure in die Mutterlaugen über und mithin verloren. Der Verlust ist um so geringer und das Präparat fällt um so schöner und reiner aus, je mehr Weinstein in Arbeit genommen wird.

Das als Nebenprodukt erhaltene Chlorkalium kann durch Krystallisation gereinigt werden, hat aber wenig Werth.

Prüfung. Die Weinsteinsäure krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen und Pyramiden, welche häufig zu grossen Rinden vereinigt sind, ist luftbeständig, besitzt keinen Geruch und einen starksauren, aber nicht ätzenden Geschmack. Sie löst sich in 2 Theilen kaltem und 1 Theil heissem Wasser, auch in Weingeist leicht auf. Zieht sie Feuchtigkeit aus der Luft an, so enthält sie Schwefelsäure oder Kalk (sauren weinsteinsauren Kalk). Schwefelsäure erkennt man in der wässrigen Auflösung durch Chlorbaryum an dem weissen unlöslichen Niederschlage, Kalk durch oxalsaures Ammoniak ebenso. Der Kalkgehalt erweist sich auch

durch die beim Schütteln der Säure mit Alkohol bleibende Trübung (von schwefelsaurem oder weinsteinsaurem Kalk). Sollte zur Reinigung der Säure zu viel Salpetersäure angewandt seyn, so wird die Indigosolution entfärbt. Auch enthält dann das Präparat leicht etwas Kleesäure, die sich auf Zusatz von Kalkwasser (in dem Maasse, dass die Flüssigkeit noch sauer bleibt) niederschlägt. Metallische Beimischungen, als Zinn, Kupfer, Blei erkennt man durch Goldsolution, Ammoniak und Schwefelsäure (siehe Acidum aceticum). In Bezug auf das Blei ist zu bemerken, dass durch den Gebrauch bleierner Gefässe nur leise Spuren dieses Metalles in die Weinsteinsäure gelangen, die bei der Reinigung vollständig beseitigt werden. Jedes andere Metall muss indessen bei der Darstellung der Säure sorgfältig vermieden werden.

Acidum titanicum.

(Titansäure.)

Formel: TiO_2.

Bereitung. Aus dem Titaneisen. 10 Theile feingepulvertes und geschlämmtes Titaneisen vermenge man innig mit 13 Theilen kohlensaurem Kali und 10 Theilen trocknem kohlensaurem Natron, glühe das Gemenge in einem platinenen oder irdenen (hessischen) Schmelztiegel 2 Stunden lang so stark, dass es, wenn auch nicht ganz flüssig, doch weich wird, lasse erkalten, wasche die Masse erst einige Male mit kaltem Wasser aus, um alles freie Alkali zu entfernen, setze ihr dann 20 Theile conc. Schwefelsäure zu, und erhitze in einer porcellanenen Schale so lange, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Die Lösung wird mit viel Wasser verdünnt (wodurch keine Trübung erfolgt), filtrirt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag vollständig ausgewaschen, und in Breiform mit so viel zerriebener Weinsteinsäure versetzt, bis er sich (mit Unterstützung von Wärme) vollständig wieder aufgelöst hat. Man übersättigt diese Lösung gleichfalls mit Ammoniak (welches diessmal keinen Niederschlag erzeugt), setzt zur Abscheidung eines etwaigen Gehalts an Kalk oxalsaures Ammoniak hinzu, filtrirt, darauf, zur Entfernung des Eisens, Schwefelammonium, filtrirt abermals, dampft das Filtrat zur Trockne ab, und glüht die trockne Masse

in einem offenen platinenen oder porcellanenen Tiegel so lange, bis alles Flüchtige verjagt und alle durch Zersetzung der Weinsteinsäure gebildete Kohle vollständig verbrannt ist. Der nunmehrige Rückstand ist reine Titansäure und beträgt im Durchschnitt $^1/_4$ bis $^1/_3$ vom Gewichte des angewendeten Minerals: einmal erhielt ich aus 10 Theilen Mineral 5 Theile Säure.

Vorgang. Das zur Darstellung verwendete, in schwarzen rundlichen Körnern vorkommende Titaneisen besteht wesentlich aus Titansäure und Eisenoxyduloxyd in verschiedenen Quantitäts-Verhältnissen, und durch Mangan, Kalk etc. verunreinigt. Beim Schmelzen desselben mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron (welches desshalb angewendet wird, weil es leichter schmilzt als jedes der Carbonate allein) tritt die Titansäure an das Alkali und das Eisenoxyduloxyd verwandelt sich durch den Zutritt der Luft in vollkommnes Oxyd. Durch die Behandlung mit Wasser wird ein Rückstand von saurem titansaurem Alkali nebst Eisenoxyd erhalten und das überschüssige Alkali aufgelöst. Conc. Schwefelsäure löst diesen Rückstand vollständig auf; Ammoniak schlägt aus der Auflösung die Titansäure und das Eisenoxyd wieder nieder. Um nun noch das Eisenoxyd zu entfernen, muss der Niederschlag in einer nicht flüchtigen organischen Säure aufgelöst werden, welche die Fällung der Titansäure und des Eisenoxyds durch Ammoniak verhindert. Nach der Uebersättigung mit Ammoniak (und Zusatz von oxalsaurem Ammoniak zur Abscheidung von Kalk) schlägt sich nun auf Zusatz von Schwefelammonium das Eisen als schwarzes Schwefeleisen (nebst den vorhandenen Spuren von Mangan) nieder, während die Titansäure aufgelöst bleibt. Die von dem Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit wird schliesslich, um die Titansäure von den Ammoniaksalzen und der Weinsteinsäure zu befreien, zur Trockne abgedampft und die trockene Masse bei Zutritt der Luft geglüht.

Prüfung. Die reine Titansäure bildet ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches feuchtes Lackmuspapier röthet. In reinen und kohlensauren Alkalien löst sie sich nicht auf, verbindet sich aber damit im Glühen; Wasser löst aus der geglühten Masse das überschüssige Alkali und lässt saures titansaures Kali ungelöst zurück. Dieses löst sich in Salzsäure bei Vermeidung von Wärme auf, wird aber die Lösung erhitzt, so schlägt sich die Titansäure, mit etwas Salzsäure verbunden, grösstentheils wieder nieder. Gemeiniglich erhält man die Titansäure nicht ganz

weiss, sondern mit einem Stich ins Röthliche, was, wenn die Darstellung nach dem gegebenen Verfahren geschah, weder von anhängendem Eisenoxyde, noch von einer theilweisen Reduction der Titansäure beim Glühen, herrührt, sondern in den Eigenschaften der reinen Säure begründet ist. Eine Verunreinigung mit Eisenoxyd erkennt man durch Schütteln mit Schwefelammonium, wodurch die Säure sich grau färben (Schwefeleisen entstehen) würde. Vor andern weissen unlöslichen Pulvern zeichnet sich die Titansäure dadurch aus, dass sie, vor dem Löthrohre in Phosphorsalz eingeschmolzen, der Perle in der innern Flamme eine blaue oder violette Farbe ertheilt.

Acidum uricum.

(Harnsäure, Blasensteinsäure.)

Formel: $C_5HN_2O_2 + HO$.

Bereitung. Aus *Taubenexcrementen.* 12 Theile getrocknete und gepulverte Excremente von Tauben werden in einer porcellanenen Schale oder einem kupfernen Kessel mit einer Auflösung von 1 Th. Borax in 120 Th. Wasser 1 Stunde lang gekocht und darauf durch Leinwand kolirt. Die trübe bräunliche Flüssigkeit wird zum Klären hingestellt, dekantirt, filtrirt, und mit Salzsäure übersättigt; der dadurch entstandene gefärbte, flockige Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in Kalilauge aufgelöst und die erhaltene dunkelbraune Lösung durch Abdampfen krystallisirt. Die letzte, dunkle Mutterlauge wird weggegossen, das Salz in einem Trichter gesammelt, zur Entfernung der meisten färbenden Theile mit etwas kaltem Wasser gewaschen, wieder in heissem Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt. Ist die so ausgeschiedene Harnsäure noch gelblich, so wird sie abermals in Kalilauge aufgelöst und mit Salzsäure niedergeschlagen. Die Ausbeute beträgt von 12 Theilen Excrementen nicht mehr als $^1/_6$ Theil.

Vorgang. Die Harnsäure befindet sich in den Taubenexcrementen im freien Zustande, und wird von einer sehr verdünnten Auflösung des Borax mit Leichtigkeit aufgenommen. Salzsäure fällt aus dieser Auflösung die Harnsäure wieder, indem sie den

Borax zerlegt, dessen Natron mit der Salzsäure zu Chlornatrium zusammentritt, und dessen Borsäure im freien Zustande aufgelöst bleibt. Die Bildung von harnsaurem Kali durch Auflösen des Niederschlags in Kalilauge und Krystallisiren hat zum Zweck, die Harnsäure von dem aus den Excrementen mit aufgenommenen Farbstoff zu befreien. Aus der Verbindung mit Kali wird dann die Harnsäure durch die stärkere Salzsäure getrennt.

Prüfung. Die Harnsäure scheidet sich als weisse, flimmerartige Blättchen aus, die getrocknet ein weisses Pulver bilden, ist geruch- und geschmacklos, luftbeständig, röthet schwach das befeuchtete Lackmuspapier, ist in Wasser fast ganz unlöslich (von kochendem erfordert sie 1800 Theile) und verflüchtigt sich in der Hitze, unter Zersetzung, vollständig. In Salpetersäure löst sie sich beim Erwärmen unter Zersetzung und Bildung mannichfacher Produkte auf; wird diese Auflösung eingetrocknet und der Rückstand mit Ammoniak befeuchtet, so färbt er sich roth, welche Färbung von entstandenem Murerid (purpursaurem Ammoniak) herrührt und für die Erkennung der Harnsäure charakteristisch ist.

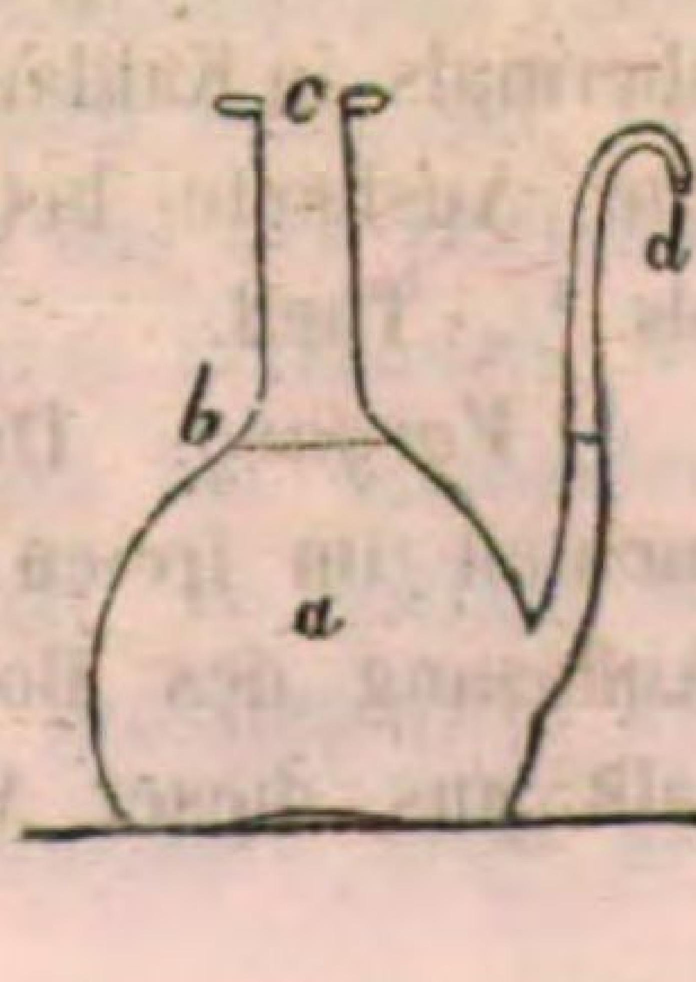
Acidum valerianicum.

(Valeriansäure, Baldriansäure, Amylsäure.)

Formel des einfachen Hydrats: $C_{10} H_9 O_3 + HO = \bar{V}a + HO$.

„ „ dreifachen „ $C_{10} H_9 O_3 + 3HO = \bar{V}a + 3HO$.

Bereitung. a) *Aus der Baldrianwurzel.* 20 Theile getrocknete und kleinzerschnittene Baldrianwurzel übergiesse man in einer kupfernen Destillirblase, welche nur zu $^3/_4$ von den darin zu behandelnden Materialien angefüllt wird, mit 100 Theilen Wasser, lutire den Helm auf, und destillire 30 Theile Wasser über. Als Vorlage dient eine sogenannte Florentiner Flasche a, welche man zuvor bis etwa zu b mit Wasser angefüllt hat. Aus dem Kühlrohre läuft das Destillat in den Hals c, setzt hier sein Oel ab, welches obenauf schwimmt, und gelangt endlich aus der Oeffnung d, unter welcher ein Hafen zum Auffangen des Wassers steht. Das Destillat sättige man mit zerriebenem krystallisirtem kohlensaurem Na-



tron, auf den Rückstand in der Blase giesse man abermals 30 Theile Wasser, ziehe wiederum 30 Theile ab, sättige mit Soda und wiederhole die Destillation mit neuen 30 Theilen Wasser noch einmal. Sämmtliche drei, mit Soda gesättigte Destillate koche man in einem kupfernen Kessel bis auf 4 Theile ein, gebe dann die Flüssigkeit, nachdem sie filtrirt worden, in eine tarirte porcellanene Schale, dampfe sie unter beständigem Umrühren im Sandbade zur Trockne ab, bestimme das Gewicht des trocknen Salzes, und setze eine ihm gleiche Menge Wasser hinzu. Die dadurch erhaltene Solution giesse man in eine tubulirte Retorte, setze ihr ein zuvor erkaltetes Gemisch aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser hinzu (die Menge der concentrirten Säure richtet sich nach der Menge des trocknen Salzes, und beträgt auf 5 Theile des letztern 4 Theile), lege die Retorte ins Sandbad, füge eine Vorlage an und destillire bis fast zur Trockne. Das Destillat giesse man in einen nicht zu weiten Glascylinder, nehme die obenaufschwimmende ölige Schicht, nachdem sie klar geworden, ab und bewahre sie als das dreifache Hydrat der Säure auf. Die darunter befindliche wässrige Auflösung der Säure aber verwende man zur Darstellung von baldriansauren Salzen. Die Ausbeute ist verschieden; ich bekam von 20 Pfund Wurzeln als Maximum 24 Drachmen und als Minimum 13 Drachmen ölige Säure, ausser der wässrigen Solution, worin auch noch beiläufig 8 Drachmen öliger Säure aufgelöst waren. Die Menge des als Nebenprodukt gewonnenen ätherischen Oeles blieb ziemlich constant und betrug von 20 Pfund Wurzeln etwas über 3 Unzen.

Um aus dem dreifachen Hydrate das einfache zu bereiten, (was aber für den medicinischen Zweck und für die Darstellung der Salze überflüssig ist), unterwerfe man dasselbe nochmals für sich einer Destillation, wechsle, sobald keine milchige Flüssigkeit mehr übergeht, sondern die Tropfen klar erscheinen, die Vorlage, und hebe, was nun kommt, als das einfache Hydrat der Säure auf.

b) *Aus dem Kartoffelfuselöl.* Weit vortheilhafter und interessanter ist die Darstellung der Baldriansäure aus dem Kartoffelfuselöl, welches in Spiritus-Fabriken in bedeutender Menge aus dem Kartoffelbranntwein nebenbei erhalten wird und daher leicht und zu billigem Preise zu bekommen ist. Nur darf man

dasselbe nicht in dem Zustande, wie es die Fabrikanten liefern, anwenden, denn es enthält gewöhnlich noch eine beträchtliche Menge Weingeist und Wasser, welche zuvor möglichst vollständig entfernt werden müssen. Diess geschieht durch Destillation in einer tubulirten Glasretorte, in dessen Tubulus man einen mindestens bis zu + 150° gehenden Celsius'schen Thermometer eingekittet hat, dessen Kugel noch in die Flüssigkeit hinabreicht. Wenn die Flüssigkeit ins Kochen gekommen ist, unterhält man sie darin so lange, bis das Quecksilber, welches zu Anfang des Kochens kaum den 100sten Grad in der Thermometer-Röhre erreichte, bis zum 132sten Grade gestiegen ist. Was sich dann noch in der Retorte befindet, ist reines Fuselöl von 0,818 spec. Gew., während das Destillat ein Gemisch von Wasser, Alkohol und Fuselöl ist und durch abermalige Rectification noch eine ziemliche Menge reines Fuselöl liefert. Nach diesen Vorbereitungen schreitet man zur Darstellung der Baldriansäure auf folgende Weise.

In eine tubulirte Retorte, welche wenigstens doppelt so viel Wasser fasst, als das Gewicht der darin zu behandelnden Materialien beträgt, gebe man 5 Theile saures chromsaures Kali in *ganzen Stücken* und 4 Theile Wasser, lege die Retorte ins Sandbad, füge eine Vorlage, jedoch unlutirt, an, kitte hierauf in den Tubulus der Retorte eine Trichterröhre so ein, dass deren unteres Ende etwa $^1/_2$ Zoll tief in das Wasser reicht, und giesse nun durch den Trichter ein zuvor erkaltetes Gemisch von 1 Theil gereinigtem Kartoffelfuselöl und 4 Theilen conc. Schwefelsäure in *sehr kleinen Portionen* (anfangs nur drachmenweise, später halbunzenweise) in die Retorte. Hat man $^1/_2$ Pfund Fuselöl (also mit 2 Pfund Schwefelsäure vermischt) in Arbeit genommen, so muss man auf das Eingiessen dieses Gemisches wenigstens 2—3 Stunden Zeit verwenden. Sobald sich die Retorte in Folge des darin vorgehenden Processes so weit erwärmt hat, dass die Destillation beginnt, kühlt man die Vorlage durch einen Wasserstrahl sorgfältig ab, und erst, nachdem der letzte Rest des erwähnten Gemisches eingegossen ist, fängt man an unterzufeuren, und fährt damit so lange fort, bis etwa 4 Theile übergegangen sind. Wenn die Retorte so weit abgekühlt ist, dass sich an der Mündung des Halses nur noch selten ein Tropfen ansammelt, leert man die Vorlage aus, fügt sie aber sogleich wieder an, giesst durch den Tubulus ein noch warmes

Gemisch von 4 Theilen conc. Schwefelsäure und 6 Theilen Wasser, feuert abermals unter und zieht noch 6 Theile über. Beide Destillate sättige man mit kohlensaurem Natron, wovon man (von 1 Theil Fuselöl ausgehend) etwa $1\frac{1}{3}$ Theile krystallisirtes bedarf, dampfe die Salzlauge in einer porcellanenen Schale zur Trockne ab, löse das Salz in seinem gleichen Gewichte Wasser auf und destillire diese Solution, wie unter a angegeben, mit Schwefelsäure. Die auf dem Destillate schwimmende ölige Schicht trenne man von der darunter befindlichen wässrigen, und bewahre sie als das dreifache Hydrat der Baldriansäure auf. Ihr Gewicht wird etwas mehr als die Hälfte des angewandten Fuselöls betragen.

Vorgang. a) Die Baldriansäure befindet sich in der Baldrianwurzel neben dem ätherischen Oele im freien Zustande und geht, als ein flüchtiger Körper, bei der Destillation mit Wasser zugleich mit dem ätherischen Oele über. In der Florentiner Flasche erfolgt die Trennung des im Wasser nur in sehr geringer Menge löslichen ätherischen Oeles, welches oben auf dem Wasser schwimmend bleibt, von der bei weitem leichter löslichen Säure, die daher als wässrige Solution abläuft. Damit die Wurzel nicht anbrenne, darf man nicht mehr als die vorgeschriebene Quantität Wasser abziehen; sie ist aber durch diese erste Destillation noch nicht erschöpft, und dieselbe Operation muss noch zweimal wiederholt werden, bis man ein Destillat erhält, was nicht mehr sauer reagirt. Der Rückstand in der Blase zeigt aber eine stark saure Reaction, welche indessen nicht von Baldriansäure, sondern von einer fixen organischen Säure (Aepfelsäure?) herrührt. Diese Thatsache beweist, dass, wenn auch die Baldriansäure in der Wurzel an eine Base gebunden wäre, es doch keines besondern Zusatzes von Säure (Schwefelsäure) bedarf, um sie frei zu machen. — Die Quantität der zur Sättigung der Destillate nöthigen Soda ist nach der Beschaffenheit der Wurzel sehr ungleich und wechselt z. B. bei 20 Pfund Wurzeln zwischen 3 und 6 Unzen; natürlich bedarf das erste Destillat am meisten Alkali, gewöhnlich die Hälfte jener 3—6 Unzen. Beim Abdampfen der saturirten Flüssigkeiten bilden sich zahlreiche feine, irisirende Flimmerchen, welche ihre Entstehung ohne Zweifel der Zersetzung (Oxydation) des in geringer Menge vorhandenen ätherischen Oeles verdanken und durch Filtriren abgeschieden werden. Um die Säure in concentrirterer Form wieder vom Natron zu trennen,

wird die mit gleichen Theilen Wasser bereitete Solution des Salzes durch so viel Schwefelsäure zersetzt, dass saures schwefelsaures Natron entsteht.

1 M.-G. $NaO + \overline{V}a$ und 2 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. $(NaO + SO_3) + (HO + SO_3)$ u. 1 M.-G. $\overline{V}a + HO$.

1552 Theile baldriansaures Natron bedürfen also 1226 Theile Schwefelsäure-Hydrat, oder 5 Theile des erstern 4 Theile Säure. Sogleich beim Zusammentritt der Säure mit der Salzlösung scheidet sich die Baldriansäure als eine ölige Schicht auf der Oberfläche ab und destillirt mit dem Wasser über, von dem sie sich wieder in der Vorlage trennt, während das untenstehende Wasser eine concentrirte Auflösung der Säure darstellt. Sie besitzt in diesem Zustande gewöhnlich einen Stich ins Gelbe, aber die zur Darstellung ihrer Salze erforderliche Reinheit. Die Rectification derselben für sich, zum Behuf der Erzielung des einfachen Hydrats, beruht auf dem Umstande, dass zuerst eine wässrigere Säure und erst später, wenn etwa die Hälfte noch zurück ist, die concentrirteste übergeht. Andere Entwässerungsmittel, z. B. salzsauren Kalk, darf man hier nicht anwenden, denn das Destillat wird in diesem Falle salzsäurehaltig.

Das nebenbei erhaltene ätherische Oel reagirt zwar sauer; diese Reaction rührt aber nur von einer geringen Menge anhängender wässriger Solution der Säure, und nicht etwa von einer chemischen Verbindung des Oeles mit der Säure her, kann daher schon durch ein Minimum von Soda aufgehoben werden. Es geht hieraus hervor, dass, wenn auch das ätherische Oel mit der Säure *in der Wurzel* chemisch verbunden seyn sollte, diese Verbindung durch die Dazwischenkunft des Wassers getrennt wird, mithin Oel und Säure zwei durchaus verschiedene, nicht miteinander zu verwechselnde Bestandtheile der Baldrianwurzel sind.

b) Das gereinigte Kartoffelfuselöl besteht aus $C_{10}H_{12}O_2$, lässt sich aber seinem chemischen Verhalten nach als eine Art Alkohol oder als das Hydrat eines Aethers betrachten — $C_{10}H_{12}O_2 = C_{10}H_{11}O + HO$ — und sein wissenschaftlicher Name ist Amylalkohol oder Amyloxydhydrat. Kommt dasselbe mit Sauerstoff *in statu nascenti* zusammen, so oxydirt es sich und verwandelt sich, wenn die Oxydation hinreichend erfolgt, in Wasser und Baldriansäure, welche letztere daher auch den Namen Amylsäure bekommen hat.

1 M.-G. $C_{10}H_{12}O_2$ und 4 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $C_{10}H_9O_3$ und 3 M.-G. HO (d. i. das dreifache Hydrat der Baldriansäure).

Den nöthigen Sauerstoff liefert hier das saure chromsaure Kali unter Mitwirkung der Schwefelsäure, wobei saures schwefelsaures Kali, Chromoxyd und Sauerstoff auftreten.

1 M.-G. $KO + 2\ CrO_3$ und 2 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. $KO + 2\ SO_3 + HO$, 1 M.-G. Cr_2O_3 und 3 M.-G. O.

Da, wie man sieht, 1 M.-G. saures chromsaures Kali nur 3 M.-G. Sauerstoff liefert, und 1 M.-G. Fuselöl 4 M.-G. Sauerstoff zur vollständigen Oxydation bedarf, so müsste, theoretisch genommen, die Menge des chromsauren Salzes und folglich auch die der Schwefelsäure noch um ein Drittel vermehrt werden; allein in der Praxis zeigt sich auch diese Vermehrung noch bei Weitem nicht ausreichend, was unstreitig grösstentheils daher rührt, dass eine bedeutende Menge Sauerstoff unbenutzt entweicht oder zu andern Zwecken (Bildung von Essigsäure, s. weiter unten) dient, zum Theil aber auch darin begründet ist, dass das chromsaure Salz unter den gegebenen Umständen (Temperatur etc.) niemals ganz vollständig von der Schwefelsäure zersetzt wird. Man muss vielmehr die Menge des Salzes und die der Schwefelsäure verdreifachen, d. h. auf 1 M.-G. Fuselöl = 1100 Theile 3 M.-G. saures chromsaures Kali = 5574 Th. und 6 M.-G. conc. Schwefelsäure = 3678 Th. nehmen, und da die käufliche conc. Schwefelsäure stets etwas mehr Wasser enthält, als das einfache Hydrat, so erscheint das oben angegebene Verhältniss von 1 Theil Fuselöl, 5 Theilen Chromsalz und 4 Th. Schwefelsäure als das passendste. Dabei ist aber auf die Bindung des neu gebildeten Chromoxyds durch Schwefelsäure noch gar keine Rücksicht genommen worden; dasselbe vereinigt sich daher mit einem ansehnlichen Theile der erzeugten Baldriansäure, und um diese nicht zu verlieren, wird der Retorteninhalt nach Zusatz einer der vorigen gleichen Menge Schwefelsäure noch einmal der Destillation unterworfen. Es könnte auf den ersten Blick zweckmässiger scheinen, die Arbeit gleich von vornherein mit der ganzen Menge (8 Theilen) Schwefelsäure zu beginnen, was allerdings weit einfacher wäre; allein die Erfahrung hat mir gelehrt, dass dadurch die Ausbeute an Baldriansäure verringert wird, wahrscheinlich weil sich dann das Chromsalz zu stürmisch zersetzt und zu viel Sauerstoff unbenutzt verloren geht, oder vielmehr das Freiwerden des

letztern in Masse der Bildung anderer, höherer Oxydationsprodukte (z. B. der Essigsäure) günstiger ist.

Eine nähere Besprechung verdienen noch folgende Punkte. Das Eingiessen der Mischung von Fuselöl und Schwefelsäure in die Retorte muss desshalb sehr vorsichtig und in kleinen Portionen geschehen, weil sehr bald eine heftige Reaction eintritt, wobei so viel Wärme frei wird, dass die ganze Masse auch ohne untergelegtes Feuer nach einiger Zeit (ehe noch die ganze Mischung in der Retorte ist) von selbst ins Kochen kommt. Ja man würde bei aller Vorsicht doch der Gefahr ausgesetzt seyn, dass die Masse überstiege oder die Retorte zerspränge, wenn das chromsaure Kali nicht in ganzen Stücken, sondern zerrieben zugegen wäre. — Auf dem ersten Destillate findet man gewöhnlich eine sehr dünne ölige Schicht, welche nicht hinreichend oxydirtes Fuselöl oder genauer gesagt: baldriansaures Amyloxyd = $C_{10}H_{11}O + C_{10}H_9O_3$ ist, sich aber beim Sättigen der Flüssigkeit mit Natron zersetzt, indem die Säure an das letztere tritt; das Amyloxyd entweicht beim Verdunsten. — Mit dem Eingiessen der Mischung von Schwefelsäure und Wasser in die Retorte nach der ersten Destillation darf man schon desshalb nicht bis zum völligen Erkalten warten, weil die Masse sonst erhärtet und die Trichterröhre verstopft. — Wenn, wie man erwarten sollte, alles Fuselöl in Baldriansäure verwandelt würde, so müssten 1100 Theile Fuselöl 1162,5 Theile wasserfreie Säure oder 1500 Theile des dreifachen Hydrats liefern; die Ausbeute an letzterm beträgt aber, wie oben angegeben, nur etwas über die Hälfte des angewandten Oeles. Die Ursache dieses bedeutenden Verlustes liegt theils in der Verflüchtigung einer gewissen Menge Fuselöl im nicht oder nicht völlig oxydirten Zustande, theils in der Bildung von Essigsäure aus demselben.

2 M.-G. $C_{10}H_{12}O_2$ und 20 M.-G. O bilden:
5 M.-G. $C_4H_3O_3$ und 9 M.-G. HO.

Da sich die Essigsäure mit Wasser in jedem Verhältnisse mischen lässt, so bleibt sie in der von dem Natronsalze durch Destillation mit der Schwefelsäure erhaltenen wässrigen Flussigkeit aufgelöst, während die darüber stehende ölige Schicht reine Baldriansäure ist. Natürlich enthält diese wässrige Schicht auch noch Baldriansäure, welche man aber nur auf die Weise vortheilhaft verwerthen kann, dass man sie in das schwerlösliche Zinksalz verwandelt, was durch Sättigen mit Natron und Fällen

mit Zinkvitriol oder auch geradezu durch Sättigen mit frischgefälltem kohlensaurem Zinkoxyde geschieht. Die ausgeschiedene lockere Salzmasse wird scharf ausgepresst und bei ganz gelinder Wärme getrocknet.

Den Inhalt der Retorte, in welcher die beiden Destillationen vorgenommen wurden, kann man auf schwefelsaures Kali und Chromoxyd benutzen und dadurch den grössten Theil der Kosten wieder einbringen. Die Behandlung geschieht auf folgende Weise. Die feste schwarzgrüne Masse spült man mit warmem Wasser, worin sie sich leicht löst, heraus, giesst alles in eine enghalsige Flasche, leitet in die Solution so lange schwefligsaures Gas, bis sie deutlich darnach riecht und eine herausgenommene Probe, mit kohlensaurem Kali erwärmt, ein farbloses Filtrat liefert, worauf man das Ganze in einen sehr geräumigen bleiernen Kessel giesst, mit mehr Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt, nach und nach mit gereinigter Potaschenlösung bis zum schwachen Ueberschuss der letztern versetzt, das ausgeschiedene Chromoxyd durch sofortiges Filtriren sammelt und das Filtrat noch so oft verdunstet, als Krystalle anschiessen. — Die Behandlung der grünen Masse mit schwefligsaurem Gase geschieht, um eine Portion noch nicht zersetzten chromsauren Kalis gleichfalls in schwefelsaures Kali und Chromoxyd zu verwandeln.

1 M.-G. $KO + 2\ CrO_3$ und 3 M.-G. SO_2 bilden:
1 M.-G. $KO + 2\ SO_3$, 1 M.-G. Cr_2O_3 und 1 M.-G. SO_3.

Was in diesem Schema an Schwefelsäure, um das Chromoxyd aufgelöst zu erhalten, fehlt, enthält bereits die Flüssigkeit. Durch das Sättigen der Flüssigkeit mit Potaschenlösung wird das saure schwefelsaure Kali in neutrales verwandelt und das Chromoxyd gefällt.

Prüfung. Die reine Baldriansäure ist eine farblose, einem ätherischen Oele ähnliche Flüssigkeit von durchdringendem, dem ätherischen Baldrianöle zwar ähnlichem, jedoch auch wieder davon verschiedenem, noch unangenehmerm, an faulen Käse erinnerndem Geruche und sehr scharfem, saurem, widrigem, an Baldrian erinnerndem Geschmacke. Sie schwimmt in beiden Zuständen, als einfaches und dreifaches Hydrat, auf dem Wasser; das spec. Gew. des erstern ist 0,944, das des letztern 0,967. Das einfache Hydrat löst sich in 30, das dreifache in 26 Theilen Wasser auf; die Solution reagirt stark sauer und entwickelt, neben dem im Verhältniss zur concentrirten Säure mildern, zugleich einen zucker-

artigen Geschmack. Ihre Verbindungen mit den Alkalien schmecken zuckersüss, zugleich aber auch an Baldrian erinnernd. In starkem Alkohol und Aether löst sie sich in jedem Verhältniss auf. In der Hitze verflüchtigt sie sich vollständig. In einem Platinlöffel erwärmt, lässt sie sich leicht entzünden und verbrennt mit leuchtender Flamme. Die wässrige Solution darf durch salpetersaures Silber und salpetersauren Baryt keine Trübung erleiden, widrigenfalls Salzsäure oder Schwefelsäure zugegen wäre. Ein Gehalt von Essigsäure giebt sich zu erkennen, wenn man die Säure mit ihrem doppelten Gewichte Wasser versetzt, mit frischgefälltem kohlensaurem Zinkoxyde sättigt, die krystallinische Masse auspresst und die klare Flüssigkeit langsam verdunsten lässt, wo dann, ausser einigen Flitterchen von baldriansaurem Zinkoxyde, wohlausgebildete wasserhelle Krystalle von essigsaurem Zinkoxyd anschiessen werden.

Acidum wolframicum.

(Wolframsäure, Tungsteinsäure.)

Formel: WO_3.

Bereitung. Aus dem Wolfram. 4 Theile feingepulverter Wolfram, 4 Theile Salpeter und 8 Theile kohlensaures Kali werden gemengt und in einem platinenen oder hessischen Schmelztiegel erhitzt. Das Gemenge schmilzt ziemlich leicht und steigt nicht. Das Schmelzen muss so lange fortgesetzt werden, bis das Kochen aufgehört hat, das Ganze die Consistenz eines Mellago besitzt, eine herausgenommene Probe sich mit dunkelgrüner Farbe in Wasser zertheilt, und das nicht Gelöste mit einem Glasstabe gerieben, kein kritzelndes Geräusch mehr erzeugt. Beendigt man die Operation früher, so hat diess einen Verlust an Wolframsäure zur Folge. Um 4 Unzen Wolfram zu zersetzen, ist ein mehrstündiges Schmelzen nothwendig; man thut daher wohl, nicht mehr auf einmal in einen Tiegel zn nehmen, und, wenn man grössere Quantitäten bereiten will, mehrere dergleichen Tiegel zugleich einzusetzen. Die dunkelgrüne Masse wird nun in einen eisernen Kessel ausgegossen, nach dem Erkalten nebst dem Tiegel, in welchem noch ein Theil zurückgeblieben ist, mit 30 Theilen Wasser und 2 Theilen Alkohol von 80% versetzt

und zum Kochen erhitzt. Nachdem die Auflösung farblos geworden ist, wird sie von dem braunen Niederschlage abfiltrirt und dieser ausgewaschen. Sämmtliche Flüssigkeiten werden vereinigt, mit einer Auflösung von 4 Theilen Chlorcalcium in 12 Theilen Wasser versetzt (wodurch ein starker weisser Niederschlag entsteht), und nun so lange rohe Salzsäure hinzugefügt, bis das Ganze eine starksaure Reaction zeigt. Den dadurch ausgeschiedenen wolframsauren Kalk reinigt man von der überstehenden Salzlauge durch wiederholtes Absetzen und Dekantiren, und kocht ihn nach Zusatz von 8 Theilen Salzsäure so lange, bis das Gemisch, welches nach und nach gelb wird, sich nicht dunkler mehr färbt. Dieser Zeitpunkt tritt nach $^1/_4$ bis $^1/_2$stündigem Kochen ein. Der gelbe Niederschlag, die Wolframsäure, wird dann gewaschen und getrocknet.

Vorgang. Das unter dem Namen „Wolfram" vorkommende Mineral ist eine Verbindung von Wolframsäure, Eisenoxydul und Manganoxydul. In Bezug auf den Eisengehalt möchte es indessen wahrscheinlicher seyn, dass dieses Metall nicht als reines Oxydul, sondern als Oxyduloxyd darin existirt. Bei der Zerlegung des Minerals zum Zwecke der Darstellung der Wolframsäure, ist es die Aufgabe, die beiden Basen in höhere Oxydationsstufen überzuführen und dadurch von der Wolframsäure zu trennen. Diess erreicht man durch das Schmelzen mit Salpeter, wodurch Mangansäure und Eisensäure (eine gewisse Portion Eisen und Mangan wird indessen nur in Oxyd verwandelt) gebildet werden, welche nebst der Wolframsäure sich an das Kali des gleichzeitig zugesetzten kohlensauren Kalis binden, während aus dem Salpeter durch Verlust von Sauerstoff (der an die Metalle tritt) salpetrigsaures Kali wird. Die geschmolzene Masse besteht also aus: wolframsaurem Kali, mangansaurem Kali, eisensaurem Kali, Eisenoxyd, Manganoxyd, salpetrigsaurem Kali und (wegen überschüssigen kohlensauren Kalis, welches, sowie der Salpeter, zur Beförderung des Processes im Ueberschusse zugesetzt werden muss) kohlensaurem Kali; ihre dunkelgrüne Farbe verdankt sie dem mangansauren Kali. Beim Auskochen mit Wasser bleibt das Eisenoxyd und Manganoxyd nebst andern, in dem Minerale vorkommenden verunreinigenden Körpern zurück. Um nun auch die mitaufgelöste Mangansäure und Eisensäure aus der Auflösung zu entfernen, müssen dieselben auf Oxyd reducirt werden, was der Zweck des Alkoholzusatzes ist; letzterer verwandelt sich durch die Aufnahme von Sauerstoff

in Kohlensäure, Essigsäure und Wasser (über deren dabei auftretende Mengenverhältnisse bis jetzt keine genauern Versuche angestellt sind), Eisen- und Manganoxyd schlagen sich nieder, und die Flüssigkeit wird farblos. Die Auflösung von Chlorcalcium zersetzt das wolframsaure Kali, es bildet sich wolframsaurer Kalk und Chlorkalium, von denen sich ersterer beim Uebersättigen der alkalischen Lauge mit Salzsäure vollständig niederschlägt. Wird aber der ausgewaschene wolframsaure Kalk mit einer grössern Menge Salzsäure gekocht, so zerlegt er sich wieder, es entsteht neuerdings Chlorcalcium und die Wolframsäure scheidet sich rein aus. Die Entfernung der über dem durch Salzsäure ausgeschiedenen Niederschlage (wolframsaurem Kalk) stehenden Salzlauge vor dem Kochen mit Salzsäure ist unerlässlich; denn, unterbleibt sie, so wird der Niederschlag selbst durch anhaltendes Kochen nicht gelb, sondern bleibt weiss, weil sich die Wolframsäure wiederum mit etwas Kali (und Salzsäure) verbindet.

Prüfung. Die Wolframsäure bildet ein schwefelgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich nicht in Wasser und Säuren, aber leicht in Alkalien auflöst. Besitzt sie einen starken Stich ins Grüne oder eine theilweise blaue Farbe (wie sie zuweilen erhalten wird) so ist ihr die intermediäre Oxydationsstufe, das blaue wolframsaure Wolframoxyd ($WO_2 + WO_3$) beigemengt.

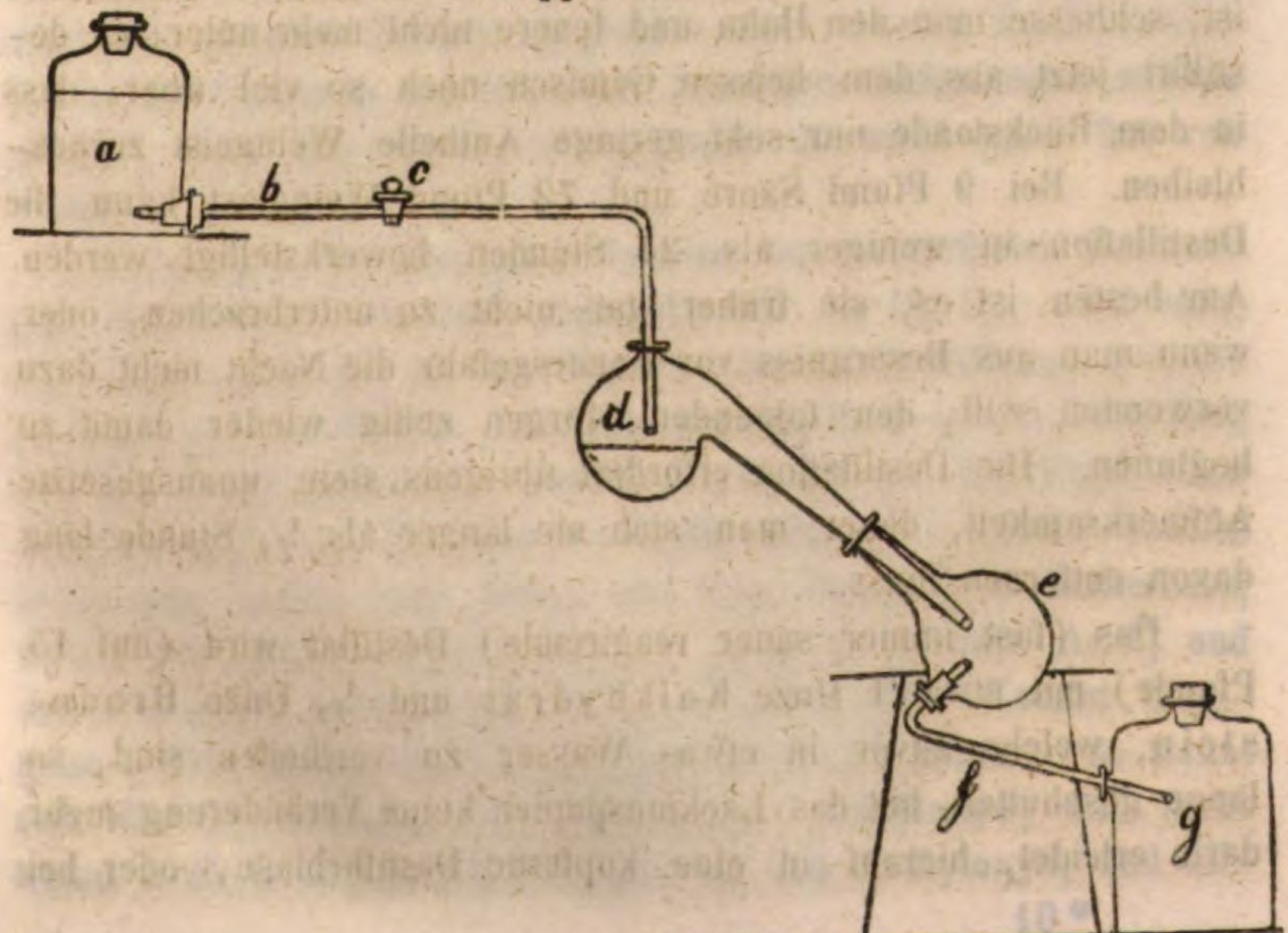
Aether (purus).

(*Aether sulphuricus*, *Naphtha vitrioli. Reiner Aether*, *Schwefeläther*, *Vitriolnaphtha*).

Formel: $C_4H_5O = Ae + O$.

Bereitung. In einen bleiernen oder auch gusseisernen Kessel wiege man 9 Theile concentrirte (engl.) Schwefelsäure und 5 Theile Weingeist von 90% (Gewichtsprocenten oder 0,818 sp. Gew.), vermische beide Flüssigkeiten durch Umrühren mit einem Glasstabe, bedecke den Kessel mit einem gutschliessenden Deckel und lasse ihn einige Stunden zum Erkalten des Inhalts, was man im Winter durch Einsetzen in Schnee oder Eis befördert, stehen. Das saure Gemisch giesse man in eine tubulirte Retorte, welche so geräumig seyn muss, dass sie nur zu $^2/_3$ davon angefüllt wird, lege dieselbe ins Sandbad und

umgebe sie, so hoch als die Flüssigkeit reicht, mit Sand, füge mittelst doppelter Blase oder mit Mehlkleister bestrichener Papierstreifen eine gleichfalls tubulirte Vorlage an, deren Tubulus nach unten gerichtet und in welchen eine bleierne Röhre eingekittet ist, die in die seitliche Tubulatur einer grössern Glasflasche reicht. Die Hauptöffnung dieser Flasche wird mit Kork und Blase fest verschlossen, der seitliche Tubulus aber, durch welchen das eine Ende der Bleiröhre geht, nur mit einem Streifen Blase umgeben, in welchen einige Nadelstiche gemacht werden, um beim Beginn der Destillation der im Apparate befindlichen Luft ungehinderten Ausgang zu verschaffen, und dadurch allen übermässigen Druck auf die Wände der Glasgeräthschaften zu vermeiden. Nun bringe man, mehrere Fuss weit von der Kapelle und etwas höher als der Ofen ist, eine in der Nähe des Bodens tubulirte Flasche an, kitte in den Tubulus eine bleierne Röhre, welche so lang ist, dass sie in die Retorte reicht, und in deren Mitte ein messingener Hahn eingefügt ist, biege dieselbe über der Retorte rechtwinklig nach unten um, stecke das Ende durch den Tubulus der Retorte so tief hinunter, dass es etwa 1 Zoll hoch von der Flüssigkeit entfernt bleibt, verschliesse den Tubulus sorgfältig mit Kitt und Blase, und fülle (bei geschlossenem Hahn) die letzterwähnte tubulirte Flasche mit Weingeist von der angegebenen Stärke. Zum bessern Verständniss folgt hier eine Ansicht des vollständig vorgerichteten Apparates.



Die Feuerung geschieht, wie bei allen Destillationen, anfangs langsam, muss aber, sobald die Retorte durchwärmt ist, bedeutend verstärkt und in diesem Grade fortwährend erhalten werden, weil das Gemisch einen weit höhern Kochpunkt hat als das Wasser, und ein ununterbrochenes Kochen zur Erzielung einer reichlichen Ausbeute nothwendig ist. Noch vor dem Kochen leitet man einen starken Strahl kalten Wassers auf die Vorlage e, und unterbricht diess Abkühlen nicht früher, als bis nach beendigter Arbeit die Retorte beinahe wieder ganz erkaltet ist. Sobald der Inhalt der Retorte zu kochen beginnt, öffnet man den Hahn c etwas und lässt in dem Maasse, als von der Flüssigkeit übergeht (was man aus der Stärke des aus der Röhre f in die Flasche g laufenden Strahls beobachtet), Weingeist nachfliessen, so dass das Niveau des kochenden Gemisches stets dieselbe Höhe behält. In die Flasche a wird, so oft es nöthig ist, Weingeist nachgegossen; die Menge des letztern wird sehr verschieden angegeben, nach meinen Erfahrungen darf sie, auf 9 Theile Schwefelsäure, nicht über 72 Theile betragen, denn über diess Verhältniss hinaus ist die Wirkung der Säure schon so geschwächt, dass das nun folgende Destillat mehr Weingeist als Aether enthält. Die Flasche g wird, so oft sie bis nahe an den Tubus gefüllt ist, hinweggenommen, ausgeleert und wieder hingestellt, was bei der getroffenen Einrichtung mit der grössten Leichtigkeit geschehen kann. Wenn die vorgeschriebene Menge Weingeist nachgetröpfelt ist, schliesse man den Hahn und feuere nicht mehr unter; es destillirt jetzt aus dem heissen Gemisch noch so viel über, dass in dem Rückstande nur sehr geringe Antheile Weingeist zurückbleiben. Bei 9 Pfund Säure und 72 Pfund Weingeist kann die Destillation in weniger als 24 Stunden bewerkstelligt werden. Am besten ist es, sie früher gar nicht zu unterbrechen, oder, wenn man aus Besorgniss vor Feuersgefahr die Nacht nicht dazu verwenden will, den folgenden Morgen zeitig wieder damit zu beginnen. Die Destillation erfordert übrigens stete, unausgesetzte Aufmerksamkeit, daher man sich nie länger als $^1/_4$ Stunde lang davon entfernen muss.

Das (fast immer sauer reagirende) Destillat wird (auf 15 Pfunde) mit etwa 1 Unze Kalkhydrat und $^1/_2$ Unze Braunstein, welche zuvor in etwas Wasser zu vertheilen sind, so lange geschüttelt, bis das Lackmuspapier keine Veränderung mehr darin erleidet, hierauf in eine kupferne Destillirblase, oder bei

kleinern Quantitäten in eine gläserne Retorte gegossen und rectificirt. Das Uebergehende muss von Zeit zu Zeit mit dem Aräometer geprüft werden. So lange das spec. Gewicht noch unter 0,750 beträgt, wird es als officineller Aether aufgehoben; steigt aber die Dichtigkeit auf 0,750, so fängt man das nun Folgende, welches immer schwerer wird, besonders auf, und benützt es zu Liquor anodynus, dessen spec. Gew. = 0,825 bis 0,830 seyn soll. Noch weiter hin kommt reiner Weingeist, und wenn das Destillat nur mehr fade und wässerig schmeckt, lässt man das Feuer ausgehen. — Die Ausbeute an Aether ist nicht jedesmal gleich, beträgt aber durchschnittlich die Hälfte von dem Gewichte des verwendeten Weingeistes.

Gewöhnlich wird vorgeschrieben, das rohe Destillat mit so viel Wasser zu versetzen, bis sich der Aether daraus abscheidet; diess ist jedoch eine ganz unnütze Umständlichkeit, denn das unter dem Aether befindliche Wasser enthält noch viel Aether aufgelöst und muss dann gleichfalls der Rectification unterworfen werden. Die Entsäuerung erfolgt aber bei Anwendung des Braunsteins schneller, als ohne denselben, durch Schütteln mit blossem Kalk und Wasser.

Soll wasser- und weingeistfreier Aether dargestellt werden, so schüttle man den officinellen Aether mit seinem gleichem Gewichte Wasser 1 Stunde lang, lasse absetzen, ziehe den überstehenden Aether mit einem Heber ab, und rectificire ihn über sein gleiches Gewicht geglühten salzsauren Kalk, wobei die ersten Portionen des Destillats besonders aufgefangen werden müssen, denn das zuletzt Uebergehende ist nicht ganz frei von Wasser.

Vorgang. Der Weingeist besteht im wasserfreien Zustande (als sogenannter absoluter Alkohol) aus $C_4 H_6 O_2$, wird aber, zur klaren Einsicht in den Process der Aetherbildung, zweckmässiger als das Hydrat des Aethers = $C_4 H_5 O + H O$ betrachtet, und der darin befindliche Aether ($C_4 H_5 O$) als das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals = $C_4 H_5$ oder Ae. Dieses Radikal nennt man Aethyl (von Aether und ὕλη, Base) d. h. Aetherbase, daher den Aether: Aethyloxyd = $C_4 H_5 + O$ oder Ae O, und den Weingeist: Aethyloxydhydrat = Ae O + H O. Kommt Weingeist (Aethyloxydhydrat) mit Schwefelsäure zusammen, so trennt sich das Hydratwasser des erstern vom Aethyloxyd, und dafür treten 2 M.-G. Schwefelsäurehydrat an das Aethyloxyd, und bil-

den ein saures Salz, welches Schwefelweinsäure, Aetherschwefelsäure, am passendsten aber **saures schwefelsaures Aethyloxyd** genannt wird.

1 M.-G. $C_4H_6O_2$ und 2 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. $(AeO + SO_3) + (HO + SO_3) + HO$ und 1 M.-G. HO.

(Die Stelle des mit dem zweiten M.-G. Schwefelsäure verbundenen M.-G. basischen Wassers kann auch von einer stärkern Base, z. B. Baryt, Kalk, eingenommen werden, und so erhält man dann die schwefelweinsauren Salze, wahre Doppelsalze, welche neutral reagiren, sich leicht in Wasser lösen und im getrockneten Zustande wasserfrei sind. Ihre allgemeine Formel ist daher $(AeO + SO_3) + (RO + SO_3)$, worin R das Radikal der zweiten Base bedeutet).

575 Theile absoluter, oder 640 Theile 90procentiger Weingeist würden also 1226 Theile Schwefelsäurehydrat (oder 5 Th. 90proc. Weingeist etwas über 9 Th. Schwefelsäurehydrat) erfordern, um vollständig in saures schwefelsaures Aethyloxyd verwandelt zu werden: allein es bleibt, aus noch unbekannten Ursachen, bei jenem Mengenverhältniss immer ein kleiner Antheil Weingeist und folglich auch ein Antheil Schwefelsäure frei in der Mischung. Wird nun diese Mischung erhitzt, so fängt sie bei $+ 140^0$ C an zu sieden; bei dieser Temperatur kann aber das saure schwefelsaure Aethyloxyd nicht bestehen, es zerfällt in Schwefelsäurehydrat und Aether, und da die Schwefelsäure bei 140^0 C noch nicht destillirt, so bleibt sie (als Hydrat) zurück, während Aether und etwas Wasser übergehen.

1 M.-G. $(AeO + SO_3) + (HO + SO_3) + HO$
und 1 M.-G. HO bilden:
2 M.-G. $SO_3 + HO$, 1 M.-G. AeO und 1 M.-G. HO.

Die Darstellung des Aethers beruhet mithin auf der vorhergehenden Bildung von saurem schwefelsaurem Aethyloxyd beim Zusammentritt von Weingeist und Schwefelsäure, und auf der Zersetzung des sauren schwefelsauren Aethyloxyds in seine nähern Bestandtheile beim Kochpunkte. Das durch diese Zersetzung wieder entstandene und in der Retorte zurückgebliebene Schwefelsäurehydrat hat, wie leicht einzusehen, die Fähigkeit, mit Weingeist von Neuem saures schwefelsaures Aethyloxyd zu bilden nicht verloren, und hierauf gründet sich das praktische Verfahren des Nachtröpfelnlassens von Weingeist in die kochende Mischung.

Gegen die Möglichkeit dieser neuen Bildung könnte man aus theoretischen Gründen einwenden: Wie kann sich in der kochenden Mischung saures schwefelsaures Aethyloxyd *bilden*, da die Temperatur eher einer Zersetzung als einer Bildung desselben günstig ist? Hierauf lässt sich entgegnen, dass beim Eintröpfeln des kalten Weingeistes eine augenblickliche lokale Abkühlung des kochenden Gemisches entsteht, welche die Bildung möglich macht; in dem folgenden Augenblicke aber steigt die Temperatur der so eben entstandenen Verbindung wieder, und diese zerfällt in ihre Bestandtheile. Der chemische Process während des Eintröpfelns von Weingeist in die kochende Mischung der Schwefelsäure und des Alkohols ist also ein beständiges momentanes Bilden von saurem schwefelsaurem Aethyloxyd und Zerfallen desselben in Schwefelsäure, Aether und Wasser.

Der so eben beschriebene Process der Aetherbildung ist der eigentliche und wesentliche Vorgang bei der Darstellung des Aethers. Wir müssen nun noch einiger Nebenumstände gedenken, welche auf die Ausbeute und auf die Reinheit des Destillats modificirend einwirken.

Bei Anwendung von Schwefelsäurehydrat und absolutem Alkohol müsste, der gegebenen Theorie zufolge, die Wirkung der Säure auf den Weingeist ins Unendliche fortdauern, also stets nur Aether und Wasser überdestilliren, man möchte so viel Weingeist nachtröpfeln lassen, als man wollte. Allein Umstände, welche man nicht ganz in seiner Gewalt hat, verursachen, dass der Process nicht in der ganzen Reinheit und Einfachheit stattfindet. Die Schwefelsäure wirkt nämlich auch oxydirend auf die Elemente des Weingeistes, wodurch namentlich schweflige Säure (die mit übergeht) und ein kohliger Körper entstehen, welcher letztere anfangs ganz aufgelöst ist und die Säure dunkelbraun färbt, aber nach und nach (mit der schwefligen Säure) immer mehr zunehmend, sich als eine zähe schwarze Haut auf der Säure ausscheidet. Ueber die Zusammensetzung dieses schwarzen Körpers herrschen noch Zweifel; seine Elemente sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel ($C_{80}H_{24}O_{20}S_3$?). Ein anderes Produkt der zersetzenden Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol ist das Weinöl $= C_4H_4$, ein gelbliches dickliches Oel, welches man gewöhnlich nach der Rectification des Aethers auf der rückständigen wässrigen Flüssigkeit schwimmend findet. — Diese störenden Einflüsse treten sowohl bei Anwendung von wasserfreiem

als auch wasserhaltigem Weingeist ein, und in Betracht des verhältnissmässig hohen Preises von ganz absolutem Alkohol bedient man sich zur Darstellung des Aethers eines Weingeistes von 90°. Der Weingeist von 90° schliesst aber eine noch mächtigere Ursache ein, die der ununterbrochenen Gewinnung des Aethers mit ein und derselben Menge Säure Grenzen setzt, und diese ist sein Gehalt an freiem Wasser (10 Proc.). Es ist klar, dass in dem Maasse, als ein solcher Weingeist nachtröpfelt, der Wassergehalt der Schwefelsäure immer mehr zunimmt, weil das freie Wasser des Weingeistes von der Säure mit einer gewissen Kraft gebunden wird und nur zum Theil mit dem Aether entweichen kann. Es tritt aber endlich ein Zeitpunkt ein, wo die Säure bereits so viel Wasser aufgenommen hat, dass sie nicht weiter fähig ist, noch mehr davon zurückzuhalten (der Kochpunkt des Gemisches beträgt dann nur noch 124° C.); gleichzeitig mit dem Aether wird nun auch Wasser frei, begegnen sich aber Aether und Wasser in dem Augenblick, wo sie als Dampf auftreten, so vereinigen sie sich wieder zu Alkohol. Hieraus ergiebt sich nun die für die Praxis wichtige Folgerung, dass die Ausbeute an Aether um so geringer ausfällt, je wasserhaltiger der zu seiner Bereitung verwendete Weingeist war; schon bei 80procentigem enthält das Destillat weit mehr Weingeist als Aether, daher ein solcher nicht genommen werden muss.

Das Schütteln des rohen Destillats mit Braunstein hat zum Zweck, die schweflige Säure in höhere, geruchlose Oxyde (Unterschwefelsäure und Schwefelsäure) zu verwandeln, welche dann sogleich an das erzeugte Manganoxydul treten und bei der Rectification zurückgehalten werden.

2 M.-G. MnO_2 und 3 M.-G. SO_2 bilden:

1 M.-G. $MnO + SO_3$ und 1 M.-G. $MnO + S_2O_5$.

Der gleichzeitig hinzugefügte Kalk bindet die im Destillate schon anfangs vorhandene Schwefelsäure. Beim Rectificiren geht der flüchtigere Aether (nebst etwas Weingeist und Wasser) zuerst über, dann folgt Weingeist mit wenig Aether und hierauf bloss wässriger Weingeist. Zuweilen ereignet es sich, dass, ungeachtet die zu destillirende Flüssigkeit vollkommen neutral war, das Destillat doch sauer reagirt. Diess Phänomen erklärt sich durch das Verhalten der trocknen unterschwefelsauren Salze in der Hitze; sie zerfallen nämlich dadurch in schwefelsaure Salze und freie schweflige Säure.

1 M.-G. $MnO + S_2O_5$ bildet:

1 M.-G. $MnO + SO_3$ und 1 M.-G. SO_2.

Hat sich daher an die Wände des Destillirgefässes etwas unterschwefelsaures Manganoxydul festgehängt, so wird sich dasselbe bei übermässiger Feuerung in der angegebenen Weise zersetzen. Man vermeidet diesen Uebelstand leicht, wenn man die Destillirblase nur mit Kohlenfeuer erhitzt und letzteres nur unter der Mitte der Blase anbringt.

Das Schütteln des officinellen (Weingeist und Wasser enthaltenden) Aethers mit Wasser, zum Behuf der Erzielung des absoluten Aethers, hat zum Zweck, den Weingeist in das Wasser überzuführen; dabei nimmt aber der Aether noch mehr Wasser auf, und um letzteres zu entfernen, wird er über salzsauren Kalk rectificirt, welcher das Wasser zurückhält.

Die zur Aetherbereitung verwendete Schwefelsäure kann noch zu vielen andern Zwecken, namentlich da, wo die braune Farbe nichts schadet, benützt werden, z. B. zur Darstellung von reinem Eisenvitriol, Zinkvitriol.

Prüfung. Der Aether ist eine wasserhelle, sehr dünne und bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem durchdringendem Geruche und kühlend geistigem Geschmacke. Er ist höchst entzündlich, bricht wegen seiner grossen Flüssigkeit schon bei Annäherung eines Lichtes in Flamme aus und macht daher in dieser Beziehung die grösste Vorsicht zur Verhütung von Unglücksfällen nöthig. Das spec. Gewicht des absoluten ist = 0,720, das des officinellen 0,740 bis 0,750; ersterer löst sich in 10 Theilen, letzterer in 9 Theilen Wasser auf, beide lassen sich aber mit Weingeist in jedem Verhältnisse mischen. Lackmus- und Curcumapapier dürfen darin keine Veränderung ihrer Farbe erleiden. In einer offenen Porcellanschale muss er schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell verdunsten, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; bleibt eine ölige, fuselig riechende Flüssigkeit zurück, die einen scharfen Geschmack besitzt, so rührt sie theils von der Anwendung eines sehr fuseligen Weingeistes, theils von während der Destillation erzeugtem Weinöle her.

Aether (purus) alkoholatus.

(Spiritus sulphurico-aethereus, Liquor anodynus mineralis Hoffmanni. Weingeistiger Aether, Schwefelätherweingeist, Hoffmannscher Liquor.)

Formel: $C_4H_5O + xC_4H_6O_2$, HO.

Bereitung. 1 Theil officineller Aether (s. das vorhergehende Präparat) wird mit 3 Theilen Weingeist von 80% (spec. Gew. = 0,840) gemischt.

Prüfung. Das spec. Gewicht dieses Gemisches beträgt 0,825 bis 0,830. Es darf das Lackmus- und Curcumapapier nicht verändern. Mit gleichen Theilen Wasser gemischt muss sich etwas Aether abscheiden, und dieser auf Zusatz von mehr Wasser verschwinden, so dass eine klare Auflösung entsteht. Beim Verdunsten einiger Lothe desselben in ganz gelinder Wärme bis auf den achten Theil darf kein fuselig riechender Rückstand bleiben.

Aether (purus) alkoholato-ferratus.

(Spiritus sulphurico-aethereus martiatus, Tinctura nervina Bestuscheffii. Eisenhaltiger weingeistiger Aether, Eisenhaltiger Schwefelätherweingeist, Bestuscheffsche Nerventinctur.)

Formel: $C_4H_5O + xC_4H_6O_2$, HO, FeCl, ClH, C_4H_5Cl.

Bereitung. 1 Theil krystallisirtes Eisenchlorid (s. Ferrum sesquichloratum) wird in 1 Theil destillirtem Wasser aufgelöst, die Auflösung mit 4 Theilen officinellem Aether in einer verschlossenen Flasche 1 Stunde lang geschüttelt, dann so lange hingestellt, bis sich 2 Schichten gebildet haben, die obere goldgelbe Schicht, welche 5 Theile betragen wird, abgegossen und mit 10 Theilen Weingeist von 80% vermischt. Wird die Tinctur farblos verlangt, so vertheile man sie in hohe schmale Gläser, und setze dieselben gut verschlossen so lange den direkten Sonnenstrahlen aus, bis alle Färbung verschwunden ist.

Vorgang. Die Auflösung des Eisenchlorids gibt letzteres an den Aether, welcher dadurch goldgelb gefärbt wird. Nach den meisten Pharmakopöen soll die Tinktur, nach dem Zusatze des

Weingeistes, an der Sonne gebleicht werden. Diese Bleichung beruhet auf einer Zersetzung des Eisensalzes; die Sonnenstrahlen wirken nämlich reducirend, und entziehen ihm eine Portion Chlor, wodurch Eisenchlorür gebildet wird, welches, zwar in Aether unlöslich, doch durch den in der Tinctur befindlichen Weingeist aufgelöst bleibt.

1 M.-G. Fe_2Cl_3 bildet: 2 M.-G. FeCl und 1 M.-G. Cl.

Das Chlor aber wird, ebenfalls durch die Wirkung der Sonnenstrahlen, in dem Augenblick seines Freiwerdens durch Wasserzerlegung zu Salzsäure unter Entwicklung von Sauerstoff: 1 M.-G. Cl und 1 M.-G. HO bilden: 1 M.-G. HCl und 1 M.-G. O, die neuentstandene Salzsäure reagirt theilweise wiederum auf den vorhandenen Weingeist, trennt von letzterm die Elemente von 2 M.-G. Wasser und tritt an deren Stelle, den sogenannten leichten Salzäther bildend:

1 M.-G. $C_4H_6O_2$ und 1 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. C_4H_5Cl und 2 M.-G. HO.

Ob beim Bleichen der Tinctur ausser diesen Zersetzungsprodukten noch andere auftreten, wie es nicht unwahrscheinlich ist, muss vorläufig unentschieden bleiben.

Prüfung. Die Tinctur bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Aethergeruch und tintenartigem Geschmack. Ihr spec. Gewicht beträgt 0,840 bis 0,850. Lackmuspapier wird stark davon geröthet. In nicht ganz gefüllten Gläsern an einem dunkeln Orte aufbewahrt, wird sie nach und nach grün und dann gelb, indem das Eisenchlorür durch Aufnahme von Chlor aus dem Salzäther wieder in Chlorid übergeht, während die andern Elemente des Salzäthers durch Einwirkung des Sauerstoffs der in dem Glase enthaltenen Luft Essigsäure und Wasser bilden:

2 M.-G. FeCl, 1 M.-G. C_4H_5Cl und 5 M.-G. O bilden:
1 M.-G. Fe_2Cl_3, 1 M.-G. $C_4H_3O_3$ und 2 M.-G. HO.

Entsteht in der Tinctur durch Schwefelwasserstoffwasser eine schwarze Trübung, so enthält sie Kupfer, welches von der Anwendung eines kupferhaltigen Eisenchlorids herrührt.

Aether (purus) phosphoratus.

(Aether sulphuricus phosphoratus. Phosphorhaltiger Aether.)

Formel: $C_4H_5O + xP$.

Bereitung. 1 Theil Phosphor, welcher durch Schmelzen unter verdünntem Weingeist und Schütteln bis zum Erkalten gepulvert und zwischen Druckpapier schnell getrocknet ist, schüttelt man mit 60 Theilen Aether 1 Stunde lang in einem gut verschlossenen Glase, lässt die Auflösung 1 Tag hindurch ruhig stehen, und giesst sie von dem nicht gelösten Phosphor klar ab.

Prüfung. Die Auflösung enthält, mit officinellem Aether bereitet $^1/_{240}$, mit absolutem Aether bereitet $^1/_{80}$ Phosphor, besitzt einen schwachen Stich ins Gelbliche, leuchtet im Dunkeln (indem der Phosphor langsam zu phosphoriger Säure verbrennt), und entwickelt, ausser dem Geruch nach Aether, den knoblauchartigen nach phosphoriger Säure. Die phosphorige Säure entsteht durch Oxydation des Phosphors bei Gegenwart von Luft. Längere Zeit aufbewahrt, geht allmählig aller Phosphor in phosphorige und endlich in Phosphorsäure über, daher das Präparat immer möglichst frisch bereitet angewendet werden muss.

Aether aceticus.

(Naphtha aceti. Essigsaures Aethyloxyd, Essigäther, Essignaphtha.)

Formel: $C_4H_5O + C_4H_3O_3 = Ae + \bar{A}$.

Bereitung. 3 Theile zerriebener Bleizucker werden in eine gläserne Retorte geschüttet, und mit einem vorher erkalteten Gemische aus 1 Theil conc. Schwefelsäure und 1 Th. Weingeist von 90% übergegossen. Nachdem das Salz von der Flüssigkeit vollständig durchdrungen ist, was man durch Schütteln zu befördern sucht, lege man die Retorte ins Sandbad, füge eine Vorlage an, verschliesse sie, jedoch nicht ganz luftdicht, mit Blase, unterwerfe das Ganze erst einen Tag lang einer gelinden Digestion und ziehe hierauf durch Destillation so viel über, dass der Rückstand in der Retorte trocken erscheint. Das saure Destillat schüttle man mit etwas Kalkhydrat, setze, wenn es nach schwefliger Säure riechen sollte, noch gepulverten Braunstein hinzu, und recti-

ficire, nachdem die Säure abgestumpft worden, in einer Retorte so weit, dass noch etwa $^1/_7$ des Ganzen zurückbleibt. Der so gereinigte Essigäther wird am Gewichte ebensoviel oder um etwas mehr als der verbrauchte Weingeist betragen.

Auch das rohe essigsaure Natron (siehe Natrium oxydatum aceticum) lässt sich sehr vortheilhaft zur Darstellung des Essigäthers anwenden. Auf 1 Theil conc. Schwefelsäure und 1 Theil Weingeist von 90% kommen 1 Theil rohes essigsaures Natron und $^1/_2$ Theil Wasser. In die Retorte bringt man zuerst das Natronsalz und Wasser, dann das Gemisch von Schwefelsäure und Weingeist; im Uebrigen verfährt man wie oben angegeben.

Um wasserfreien Essigäther zu bereiten, ist es am besten, den Bleizucker zuvor durch Trocknen in gelinder Wärme von seinem Krystallwasser zu befreien, und das essigsaure Natron ohne Zusatz von Wasser anzuwenden. Das entsäuerte Destillat wird dann mit $^1/_3$ seines Volums Wasser geschüttelt und nach der Trennung vom Wasser, über geglühten salzsauren Kalk rectificirt.

Vorgang. Beim Vermischen von Weingeist und Schwefelsäure findet ganz derselbe Process statt, welcher in dem Artikel „Aether purus" ausführlich auseinandergesetzt worden ist; es bildet sich nämlich saures schwefelsaures Aethyloxyd. Bei Zusammenkunft desselben mit essigsaurem Bleioxyd und noch mehr durch Hülfe der Wärme erfolgt ein Austausch der Bestandtheile, es bildet sich neutrales schwefelsaures Bleioxyd, neutrales essigsaures Aethyloxyd und freie Schwefelsäure, von denen das neutrale essigsaure Aethyloxyd (unzersetzt) überdestillirt, während das schwefelsaure Bleioxyd und die freie Schwefelsäure zurückbleiben.

1 M.-G. $(AeO + SO_3) + (HO + SO_3)$ und 1 M.-G. $PbO + \bar{A}$ bilden:
1 M.-G. $PbO + SO_3$, 1 M.-G. $AeO + \bar{A}$ und 1 M.-G. $SO_3 + HO$.

2370 Theile krystallisirter Bleizucker würden also 1226 Theile Schwefelsäurehydrat und 640 Theile Weingeist von 90% erfordern. In dem oben angegebenen Verhältniss der Ingredienzien befindet sich aber mehr Salz und Weingeist, denn die freigewordene Schwefelsäure bildet mit dem noch in der Mischung frei vorhandenen Weingeist abermals saures schwefelsaures Aethyloxyd, welches in demselben Augenblicke von dem Reste Bleizucker wie oben zerlegt wird und eine neue Quantität Essigäther liefert. Das Destillat ist aber kein reines essigsaures Aethyloxyd, sondern enthält (wegen des Wassergehalts des Bleizuckers und des Weingeistes) noch

Wasser, etwas freien Weingeist, freie Essigsäure (gebildet durch direkte Einwirkung einer kleinen Menge Schwefelsäure auf den Bleizucker, die sich nicht vermeiden lässt, aber durch die der Destillation vorhergegangene Digestion auf ein Minimum reducirt wird) und fast immer auch schweflige Säure (s. den Artikel Aether purus) und freie Schwefelsäure, welche letztere gegen Ende der Destillation bei zu starker Erhitzung übergeht. Im Rückstande bleibt, wie schon gesagt, schwefelsaures Bleioxyd und freie Schwefelsäure. Durch Schütteln des Destillats mit Kalk und Braunstein werden die freie Essigsäure, schweflige Säure (durch den Sauerstoff des Braunsteins in Unterschwefelsäure und Schwefelsäure verwandelt) und Schwefelsäure gebunden und bei der Rectification zurückgehalten, während das neutrale essigsaure Aethyloxyd nebst dem Weingeist und etwas Wasser übergeht, und in diesem Zustande den officinellen Essigäther darstellt.

Durch Schütteln desselben mit Wasser wird ihm der Weingeist und durch Destilliren des oben aufschwimmenden Aethers über wasserfreien salzsauren Kalk das Wasser entzogen.

Das als Nebenprodukt gewonnene schwefelsaure Bleioxyd wird aus der Retorte gespült, durch Auswaschen von der anhängenden freien Schwefelsäure befreiet und als Malerfarbe benutzt.

Bei Anwendung des essigsauren Natrons findet ganz derselbe Process wie beim Bleizucker Statt, nur besteht der Destillations-Rückstand aus doppeltschwefelsaurem Natron, welches durch Sättigen mit Kalk auf Glaubersalz benutzt werden kann.

Prüfung. Der Essigäther ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem sehr angenehmem starkem Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht giebt keinen Maasstab für die Beurtheilung seiner Stärke ab, weil bei einem gewissen Verhältniss von Wasser und Weingeist zum reinen Essigäther die Dichtigkeit ebenso gross seyn kann als beim Wasser- und Weinstein-freien. Der letztere hat ein spec. Gewicht von 0,90, siedet bei + 78° C., löst sich in 12 Theilen Wasser (der gewöhnliche, Wasser- und Weingeist-haltige Essigäther löst sich schon in 7 Theilen Wasser), nimmt $^1/_{33}$ seines Gewichts Wasser auf und verliert beim Schütteln mit seinem gleichen Volum Wasser 5 Vol. Procente. Hat der Essigäther ein geringeres spec. Gewicht als 0,90, so enthält er freien Aether. Lackmus und Curcuma-Papier müssen unverändert darin bleiben. In gelinder Wärme muss er sich leicht

und vollständig verflüchtigen; bleiben dabei Spuren eines Rückstandes, welche mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen schwarz werden, so ist Blei vorhanden.

1 Theil Essigäther und 3 Theile Weingeist von 80% zusammengemischt, bilden den Spiritus acetico-aethereus.

Aether muriaticus.

(Chloräther, schwerer Salzäther.)

Formel: $C_4H_4Cl_2$.

Bereitung. 1 Theil Kochsalz und 1 Theil Braunstein werden innig gemengt in eine Retorte geschüttet, welche nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Materalien angefüllt werden darf, darauf ein vorher erkaltetes Gemisch von $2\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Theil Weingeist von 90% hinzugefügt, die Retorte ins Sandbad gelegt, eine Vorlage, jedoch nicht ganz luftdicht, angebracht, und so lange destillirt, bis der Rückstand in der Retorte trocken erscheint. Das saure Destillat wird so lange mit Kalkmilch versetzt, bis nach wiederholtem Umschütteln und Absetzenlassen 2 Schichten entstehen, von denen, wenn keine saure Reaction mehr stattfindet, die untere durch einen Scheidetrichter von der obern, wässrigen — zuweilen kehrt sich auch das Verhältniss um, die obere Schicht ist die ätherische und die untere die wässrige, wenn nämlich das rohe Destillat zu seiner Abstumpfung viel Kalk bedarf, wodurch eine specifisch schwerere Chlorcalciumlauge entsteht — getrennt und über ihr halbes Gewicht wasserfreien salzsauren Kalk rectificirt wird. Die Ausbeute ist gering und beträgt höchstens $\frac{1}{4}$ des angewandten Kochsalzes. Die gewöhnlichen Vorschriften liefern weit weniger, weil sie ein zu grosses Verhältniss von Weingeist enthalten.

Vorgang. Die Mischung von Schwefelsäure und Weingeist besteht, wie bei Aether purus erörtert wurde, wesentlich aus saurem schwefelsaurem Aethyloxyd $(AeO + SO_3) + (HO + SO_3)$, enthält aber hier noch einen beträchtlichen Antheil freie Schwefelsäure. Kommt Braunstein (Mangansuperoxyd) und Kochsalz (Chlornatrium) damit zusammen, so gibt der Braunstein die Hälfte seines Sauerstoffs (1 M.-G.) an das Natrium ab, wodurch Manganoxydul und Natron entstehen, welche nun beide zu $\frac{3}{4}$ an die

frei vorhandene Schwefelsäure, und zu $^1/_4$ an die Stelle des Wassers von 2 M.-G. saurem schwefelsaurem Aethyloxyd treten, und 2 Doppelsalze bilden, nämlich schwefelsaures Aethyloxyd-Natron und schwefelsaures Aethyloxyd-Manganoxydul. Diese beiden Salze existiren aber nur momentan, denn das aus dem Kochsalze frei gewordene Chlor zerlegt sie sogleich wieder in saures schwefelsaures Natron, neutrales schwefelsaures Manganoxydul und freie Schwefelsäure, trennt vom Aethyloxyd die Elemente von 1 M.-G. Wasser und tritt an dessen Stelle mit den übrigen Elementen des Aethyloxyds zu Chloräther ($C_4H_4Cl_2$) zusammen, welcher übergeht:

2 M.-G. $C_4H_6O_2$ und 4 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
2 M.-G. $(AeO + SO_3) + (HO + SO_3)$ und 4 M.-G. HO.
Ferner: 2 M.-G. $(AeO + SO_3) + (HO + SO_3)$, 9 M.-G. $SO_3 + HO$,
4 M.-G. NaCl und 4 M.-G. MnO_2 bilden:
3 M.-G. $(NaO + SO_3) + (HO + SO_3)$, 3 M.-G. $MnO + SO_3$,
1 M.-G. $(AeO + SO_3) + (NaO + SO_3)$,
1 M.-G. $(AeO + SO_3) + (MnO + SO_3)$, 8 M.-G. HO
und 4 M.-G. Cl.
Und: 1 M.-G. $(AeO + SO_3) + (NaO + SO_3)$,
1 M.-G. $(AeO + SO_3) + (MnO + SO_3)$ u. 4 M.-G. Cl bilden:
1 M.-G. $(NaO + SO_3) + (HO + SO_3)$, 1 M.-G. $MnO + SO_3$,
1 M.-G. $(SO_3) + HO$ und 2 M.-G. $C_4H_4Cl_2$.

Alles zusammengenommen sind also zur vollständigen Zerlegung erforderlich: 2 M.-G. Weingeist, 12 M.-G. conc. Schwefelsäure, 4 M.-G. Chlornatrium und 4 M.-G. Mangansuperoxyd, oder 1280 Th. Weingeist von 90%, 7356 Theile Schwefelsäure-Hydrat, 2924 Th. Chlornatrium und 2180 Th. Mangansuperoxyd, was mit obigem Verhältnisse so ziemlich übereinstimmt. Nur ist dort mehr Braunstein angegeben, weil er nie ganz rein vorkommt und ein etwaiger Ueberschuss nichts schadet. Es muss hier aber ausdrücklich bemerkt werden, dass der bei der Destillation jener Stoffe vorgehende Process bei Weitem nicht in der Reinheit Statt hat, wie er so eben entwickelt wurde. Schon die Ausbeute, deren Menge wenigstens ebensoviel betragen sollte, als der angewandte Weingeist, aber in der That nur den vierten Theil davon ausmacht, muss auf die Vermuthung leiten, dass noch andere Zersetzungsprodukte entstehen. Und so ist es auch. Namentlich treten dabei Chloratheral $= C_4H_4ClO$, Kohlensäure, Essigsäure $= C_4H_3O_3$, Ameisensäure $= C_2HO_3$, deren Aether-

arten und viel Aldehyd $= C_4H_4O_2$ auf. Der Vorgang wird dadurch so verwickelt, dass sich nicht leicht eine Alles umfassende stöchiometrische Formel desselben aufstellen lässt, daher ich es vorzog, bloss die Art der Entstehungsweise des Hauptproduktes nachzuweisen. Durch die direkte Einwirkung einer kleinen Menge Schwefelsäure auf Kochsalz bildet sich auch etwas freie Salzsäure, welche durch Schütteln mit Kalkmilch, zugleich mit den andern Säuren entfernt wird. Das Wasser der Kalkmilch nimmt auch den freien Weingeist und den grössten Antheil des Aldehyds auf; gänzlich lässt sich der letztere aber nicht entfernen. Salzsaurer Kalk entzieht dem Präparate die letzten Antheile Wasser.

Prüfung. Der reine Chloräther ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von durchdringendem angenehmem Geruche, gewürzhaftem Geschmacke und einem spec. Gewicht $= 1{,}256$. Alkohol und Aether mischen sich damit in jedem Verhältnisse, Wasser nimmt nur sehr wenig davon auf. Die Pflanzenfarben dürfen nicht davon verändert werden. In der Wärme muss er sich vollständig verflüchtigen.

Aether muriaticus alkoholatus.

(Spiritus muriatico-aethereus, Spiritus salis dulcis. Weingeistiger Chloräther, Salzätherweingeist, Versüsster Salzgeist.)

Formel: $C_4H_4Cl_2 + xC_4H_6O_2, HO$.

Bereitung. Dieses Präparat, eine Auflösung des vorigen in Weingeist, wird am bequemsten dadurch erhalten, das man Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure sogleich mit einer grössern Menge Weingeist der Destillation unterwirft. Es besitzt die von den Pharmakopöen verlangte Stärke, wenn auf 1 Theil Kochsalz, 1 Theil Braunstein und $2\frac{1}{2}$ Theile conc. Schwefelsäure statt $\frac{1}{2}$ Theil Weingeist von 90%, 10 Theile Weingeist von 80% genommen und 8 Theile davon abgezogen werden. Das Destillat wird, wie dort, mit Kalk von der anhängenden Säure befreiet und rectificirt.

Die Pharmakopöen schreiben mehr Kochsalz vor, als durch die Schwefelsäure zerlegt werden kann, nämlich auf $2\frac{1}{2}$ Theile

Säure $3\frac{1}{3}$ Theile Salz; dieser Ueberschuss geht also unbenutzt verloren, und kann daher ohne Nachtheil wegbleiben.

Vorgang. Ganz derselbe wie beim Aether muriaticus. Der gebildete schwere Salzäther löst sich, nebst den übrigen neu entstandenen Verbindungen, in dem freien Weingeiste auf und destillirt mit demselben über.

Prüfung. Der Salzätherweingeist ist farblos, neutral und besitzt den Geruch und Geschmack nach Chloräther und Weingeist. Sein spec. Gewicht ist 0,840 bis 0,850. Mit dem vierfachen Volum Wasser geschüttelt, muss sich in der Ruhe etwas Chloräther am Boden des Gefässes abscheiden.

Aether nitrosus.

(Aether nitricus, Naphtha nitri. Salpetrigsaures Aethyloxyd, Salpeteräther, Salpeternaphtha.)

Formel: $C_4H_5O + NO_3 = AeO + NO_3$.

Bereitung. In ein cylindrisches Glas, welches 6—8mal höher als weit ist, giesse man 10 Theile rauchende Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht, auf diese, mit der Vorsicht, dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, 3 Theile Wasser, und auf dieses mit derselben Vorsicht 16 Theile Weingeist von 90%, verbinde das Glas mit feuchter Blase, in welche man einen Nadelstich macht, und stelle dasselbe an einen kühlen Ort, im Sommer in ein Gefäss mit kaltem Wasser. Die gelbe Farbe der Säure geht allmählig ins Grüne, dann ins Blaue über, endlich verschwindet auch diese, und die beiden untersten Schichten bilden eine farblose, über welcher die Weingeistschichte, die nun eine strohgelbe Farbe angenommen, sich befindet. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten ist (nach etwa dreiwöchentlichem Stehen), ziehe man die obere gelbe Flüssigkeit mit einem Heber ab, versetze sie so lange mit Kalkmilch, bis die saure Reaction verschwunden ist, lasse absetzen, trenne die leichtere gelbe Flüssigkeit von der darunter befindlichen wässrigen Salzlauge, und rectificire sie bis auf $\frac{1}{6}$ Rückstand in einem Apparate, durch welchen man während der Destillation einen anhaltenden Strom von Kohlensäuregas leitet. Man kittet zu diesem Behufe die Röhre, welche

das (gewaschene) Kohlensäuregas herzuleitet, in den Tubus der Retorte, und verbindet die Vorlage mit der Retorte nicht ganz luftdicht mittelst Blase. Das Uebergegangene muss sogleich in eine Flasche, welche ganz davon angefüllt wird, gethan und dieselbe luftdicht verschlossen werden. Es beträgt ohngefähr die Hälfte vom Gewichte des angewandten Weingeistes.

Vorgang. Den Weingeist haben wir bereits in dem Artikel „Aether purus“ als das Hydrat eines Oxydes kennen gelernt, welches die Zusammensetzung $C_4H_5O + HO$ hat. Die Salpetersäure verbindet sich unter den gewöhnlichen Umständen nicht mit diesem Oxyde (Aethyloxyde), sondern verliert 2 M.-G. Sauerstoff, und tritt nun als salpetrige Säure an das Aethyloxyd.

1 M.-G. $C_4H_6O_2$ und 1 M.-G. NO_5 bilden:

1 M.-G. $C_4H_5O + NO_3$, 1 M.-G. HO und 2 M.-G. O.

Die beiden ausgeschiedenen M.-G. Sauerstoff entweichen aber nicht frei, sondern wirken oxydirend auf ein zweites M.-G. Weingeist, dem sie 2 M.-G. Wasserstoff entziehen, wodurch 2 M.-G. Wasser und ein neuer Körper, der sogenannte Aldehyd (Alkohol dehydrogenatum) $= C_4H_4O_2$ entstehen.

1 M.-G. $C_4H_6O_2$ und 2 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $C_4H_4O_2$ und 2 M.-G. HO.

Auf 788 Theile Salpetersäurehydrat bedarf man also 1280 Theile Weingeist von 90%. Der Gehalt von Untersalpetersäure $= NO_4$ in der rauchenden vermindert die Menge des Aldehyds etwas, denn die Untersalpetersäure braucht nur 1 M.-G. Sauerstoff zu verlieren, um salpetrige Säure zu werden. Ausser Salpeteräther, Aldehyd und Wasser treten aber stets noch als Nebenprodukte auf: Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kleesäure. — Um die allzustürmische Einwirkung der Säure auf den Weingeist zu verhüten, unternimmt man die Bereitung des Salpeteräthers in der Kälte und trennt Säure und Weingeist noch durch eine Schicht Wasser. Die Farbenveränderung der gelben Säure ins Grüne und Blaue kommt daher, dass beim Eindringen des Wassers eine Portion Untersalpetersäure in salpetrige Säure (welche blau aussieht) und Salpetersäure zerlegt wird:

2 M.-G. NO_4 bilden: 1 M.-G. NO_3 und 1 M.-G. NO_5,

die blaue salpetrige Säure bringt aber mit der noch unzerlegten gelben Untersalpetersäure eine grüne Färbung hervor, und die blaue Färbung erscheint erst dann, wenn keine Untersalpetersäure mehr vorhanden ist. Sobald alle auf diese Weise entstandene

salpetrige Säure an den Weingeist getreten ist, verschwindet natürlich auch die blaue Färbung.

Das Schütteln mit Kalkmilch hat zum Zweck, die dem Salpeteräther beigemischte Salpetersäure u. s. w. abzustumpfen. Die dadurch gebildeten Salze, der freie Weingeist und der grösste Theil des Aldehyds werden von dem Wasser der Kalkmilch aufgenommen. Ein Theil Aldehyd bleibt aber mit dem Salpeteräther hartnäckig verbunden.*) Das Rectificiren muss in einer Atmosphäre von Kohlensäure geschehen, denn bei Unterlassung dieser Vorsicht würde der Sauerstoff der im Apparate befindlichen atmosphärischen Luft den Salpeteräther sogleich wieder theilweise entmischen und freie Salpetersäure bilden.

Prüfung. Der Salpeteräther ist eine strohgelbe Flüssigkeit, von starkem ätherischem und angenehmem, den Borstorfer Aepfeln ähnlichem Geruche und ähnlichem süsslichem Geschmacke. Sein spec. Gewicht beträgt 0,886. Er ist äusserst flüchtig, flüchtiger als Schwefeläther, und kocht schon bei + 21° C. 48 Theile Wasser lösen 1 Theil davon auf. Mit Weingeist mischt er sich in jedem Verhältnisse. Ohne Zersetzung lässt er sich nicht lange aufbewahren; namentlich nimmt er in Berührung mit der Luft äusserst schnell saure Reaction an, wobei Salpetersäure, Essigsäure (aus dem Aldehyd) und wahrscheinlich auch noch andere Oxydationsprodukte entstehen.

Aether nitrosus alkoholatus.

(Spiritus nitrico-aethereus, Spiritus nitri dulcis. Weingeistiger Salpeteräther, Salpeterätherweingeist, Versüsster Salpetergeist.)

Formel: $(Ae\,O + N\,O_3) + xC_4\,H_6\,O_2,\ H\,O$.

Bereitung. Man erhält dieses Präparat durch Destillation eines Gemisches von Weingeist und Salpetersäure. Gewöhnlich werden auf 24 Theile Weingeist von 80% (0,840 spec. Gewicht) 6 Theile Säure von 1,20 spec. Gewicht vorgeschrieben. Man destillirt aus einer Retorte im Sandbade oder über freiem Feuer

*) Die Methode, das durch Kochen von Salpetersäure und Stärkmehl entwickelte Gas in Weingeist zu leiten, liefert auch einen aldehydhaltigen Aether, denn jenes Gas ist nicht salpetrige Säure, sondern Untersalpetersäure.

so lange, bis 20 Theile übergegangen sind, schüttelt diese mit gebranntem Kalk in einer verstopften Flasche so lange, als hineingetauchtes Lackmuspapier noch geröthet wird, giesst die neutrale Flüssigkeit von dem überschüssigen Kalke ab und rectificirt sie bis auf einen geringen Rückstand, wobei zur Abhaltung der Luft die Fugen zwischen Retorte und Vorlage mit Blase verschlossen werden, in welche man nur ein paar Nadelstiche macht, damit die eingeschlossene Luft entweichen kann. Man bekommt gegen 18 Theile Salpeterätherweingeist, den man sogleich in 3 — 4 Unzen haltende, gut zu verschliessende Gläser füllt.

Vorgang. Dieser ist ganz derselbe, wie bei der Darstellung des Salpeteräthers, d. h. es bilden sich hauptsächlich salpetrigsaures Aethyloxyd und Aldehyd:

1 M.-G. NO_5 und 2 M.-G. $C_4H_6O_2$ bilden:

1 M.-G. $C_4H_5O + NO_3$, 1 M.-G. $C_4H_4O_2$ und 3 M.-G. HO, welche in dem überschüssigen Weingeiste aufgelöst bleiben. Ausser seinem Gehalte an Weingeist unterscheidet sich also diess Präparat noch dadurch von Salpeteräther, dass es allen gebildeten Aldehyd (welcher vom Salpeteräther durch die Behandlung mit Wasser grösstentheils entfernt wird) enthält. Ausser den beim Salpeteräther genannten Nebenprodukten der Einwirkung der Salpetersäure auf den Weingeist, bildet sich hier während der Destillation des Gemisches auch Ammoniak, das an Säure gebunden in der Retorte zurückbleibt; ferner zuweilen auch Blausäure, die mit übergeht, aber beim Schütteln des rohen Destillats mit Kalk gebunden wird. Allerdings zersetzt sich bei der Rectification der entstandene blausaure Kalk wieder in seine Bestandtheile, ich habe aber in dem fertigen Präparate niemals Blausäure finden können. — Das Aufbewahren des Präparats in mehreren kleinen Gläsern geschieht, damit beim Gebrauche nicht der ganze Vorrath auf einmal sauer wird.

Prüfung. Der Salpeterätherweingeist ist eine fast wasserhelle (einen schwachen Stich ins Gelbliche besitzende) Flüssigkeit von ähnlichem, nur etwas schwächerm Geruche und Geschmacke wie der Salpeteräther, und 0,840 bis 0,850 spec. Gewichte. Beim Verdunsten in der Wärme darf kein Rückstand bleiben. Seine leichte Zersetzbarkeit bei Berührung mit der Luft ist Ursache, dass er in nicht ganz gefüllten Gefässen schon nach kurzer Zeit eine saure Reaction (von entstandener Salpetersäure und Essigsäure herrührend) annimmt. Wenn diese noch

nicht so weit vorgeschritten ist, dass mit kohlensaurem Kali ein Aufbrausen entsteht, so verdient das Präparat keinen gegründeten Tadel. Wollte man, um dem Sauerwerden vorzubeugen, den Salpeterätherweingeist über Magnesia, Kali oder Kalk stehen lassen, so würde dadurch nach und nach eine gänzliche Entmischung desselben herbeigeführt werden. War zur Bereitung eine chlorhaltige Salpetersäure angewandt, so enthält das Präparat Chloräther, dessen Gegenwart aber nicht direkt durch Silbersolution erkannt werden kann; um ihn nachzuweisen, muss man auf folgende Weise verfahren. Man versetzt in einem Probecylinder etwa 1 Scrupel des zu prüfenden Salpeterätherweingeists mit einem linsengrossen Stückchen Natriummetall, fügt nach Auflösung desselben einige Tropfen reine Salpetersäure und hierauf salpetersaure Silbersolution hinzu. War der Salpeterätherweingeist frei von Chloräther, so bleibt alles klar, enthielt er dagegen von letzterm, so entsteht eine weisse Trübung von Chlorsilber. Das Natrium zerlegt nämlich die zusammengesetzten Aetherarten; aus dem Salpeteräther entsteht salpetrigsaures, aus dem Chloräther Chlornatrium, und letzteres wird dann vom salpetersauren Silber gefällt. Blausäure im Salpeterätherweingeist wird durch Silbersolution unmittelbar an der entstehenden weissen Trübung erkannt; zur Sicherheit muss man aber den Niederschlag noch weiter prüfen. Reines Cyansilber zerlegt sich nämlich durch Glühen im Porcellantiegel in Cyangas und reines Silber, welches sich vollständig in Salpetersäure löst, während etwa beigemengtes Chlorsilber durch Glühen nicht zersetzt wird und sich in Salpetersäure nicht löst.

Aldehydum.

(Alkohol dehydrogenatum. Aldehyd.)

Formel: $C_4H_4O_2$.

Bereitung. 3 Theile gepulverter Braunstein, 3 Theile conc. Schwefelsäure, welche man vorher mit 2 Theilen Wasser verdünnt hat, und 2 Theile Weingeist von 90% werden in eine Retorte gebracht, diese ins Sandbad gelegt, eine Vorlage, jedoch nicht ganz luftdicht, angefügt, und so lange, unter beständiger Abkühlung der Vorlage, destillirt, bis etwa $2\frac{1}{2}$ Theile übergegangen sind. Das Destillat wird über sein

gleiches Gewicht wasserleeres Chlorcalcium im Wasserbade zur Hälfte abgezogen, und das Uebergegangene abermals so behandelt, so dass man zuletzt etwa $^1/_2$ Theil Flüssigkeit erhält. Dieses letzte Destillat wird mit seinem doppelten Volum Aether vermischt, und in die Mischung so lange gasförmiges Ammoniak (entwickelt aus gleichen Theilen Kalkhydrat und Salmiak) geleitet, bis sie stark nach Ammoniak riecht. Schon während der Absorption des Gases trübt sich die Flüssigkeit; nach 12stündigem ruhigem Stehen des gut verschlossenen Glases findet man an dem Boden und den Seitenwänden desselben eine Menge wasserheller rhomboëdrischer Krystalle, die sich durch längeres Stehen noch vermehren. Doch darf man das Ganze auch nicht zu lange stehen lassen, weil die krystallinische Verbindung sonst wieder zerlegt wird; sondern nach 8—14 Tagen giesst man das Flüssige von den Krystallen ab, wäscht diese ein paar Mal mit Aether ab, trocknet sie zwischen Papier, löst sie in ihrem gleichen Gewichte Wasser, giesst die Lösung in eine Retorte, in welcher sich eine vorher erkaltete Mischung von $1^1/_2$ Theil Schwefelsäure (auf 1 Th. Krystalle) und 2 Theilen Wasser befindet, setzt die Retorte ins Wasserbad, legt eine Vorlage an, erwärmt gelinde und unterbricht die Destillation, wenn das Wasser im Wasserbade zu sieden beginnt. Das Destillat, wasserhaltiger Aldehyd, wird über sein gleiches Gewicht geglühtes Chlorcalcium rectificirt. Damit beim Zusammentritt des wasserhaltigen Aldehyds mit dem Kalksalze keine zu starke Erhitzung stattfindet, wodurch leicht ein Theil des erstern verloren gehen könnte, bringe man das Salz erst in die (tubulirte) Retorte, lutire eine Vorlage an, lege die Retorte in kaltes Wasser (im Winter in Eis oder Schnee) und giesse durch einen in den Tubus mittelst eines Korks befestigten langhalsigen Trichter die Flüssigkeit portionenweise nach, verschliesse dann den Tubus vollständig, lege die Retorte ins Wasserbad und erwärme gelinde. Durch eine zweite Rectification über Chlorcalcium werden die letzten Spuren von Wasser zurückgehalten. — Die Ausbeute ist sehr geringe; ich erhielt $^1/_{24}$ vom Gewichte des angewandten Weingeistes.

Vorgang. Beim Aufeinanderwirken von Schwefelsäure, Braunstein (Mangansuperoxyd) und Alkohol bilden sich mehrere Produkte, hauptsächlich und in grösster Menge aber der sogenannte Aldehyd, indem der durch die Schwefelsäure aus dem Braunstein

freigemachte Sauerstoff an 2 M.-G. Wasserstoff des Alkohols tritt und Wasser bildet; die übrigen Elemente des Alkohols stellen den Aldehyd dar.

2 M.-G. MnO_2, 2 M.-G. SO_3 und 1 M.-G. $C_4H_6O_2$ bilden:
2 M.-G. $MnO + SO_3$, 2 M.-G. HO und 1 M.-G. $C_4H_4O_2$.

Die übrigen aus der Zersetzung des Alkohols hervorgehenden (Neben-) Produkte, welche diese Entstehungsweise des Aldehyds immer begleiten, sind: Kohlensäure, Ameisensäure, Ameisenäther, Essigsäure, Essigäther und Spuren von reinem Aether. Das rohe Destillat wird mehrere Male über salzsauren Kalk destillirt, um ihm das Wasser zu entziehen, und, um die übrigen den Aldehyd begleitenden Verbindungen zu entfernen, mit Ammoniak behandelt, welches mit dem Aldehyd eine krystallinische Verbindung ($NH_3 + C_4H_4O_2$) eingeht. Der Zusatz von Aether geschieht, weil sonst die Flüssigkeit beim Einstreichen des Gases bald zu einem krystallinischen Brei gestehen, und nur schwierig vollkommen gesättigt werden würde. Schwefelsäure scheidet aus diesem Salze den Aldehyd, welcher übergeht, und saures schwefelsaures Ammoniak bleibt zurück. Chlorcalcium endlich befreiet den Aldehyd von anhängendem Wasser.

Prüfung. Der reine Aldehyd ist eine wasserhelle, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,790 spec. Gewicht, siedet bei $+ 21,8^0$ C. und besitzt einen eigenthümlichen ätherartigen, erstickenden Geruch. Er mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Weingeist und Aether, reagirt weder sauer noch alkalisch, verwandelt sich aber in Berührung mit Sauerstoff (z. B. wenn er in Gefässen, welche nur wenig Flüssigkeit enthalten, aufbewahrt wird) nach und nach in Essigsäure und Wasser.

1 M.-G. $C_4H_4O_2$ und 2 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $C_4H_3O_3$ und 1 M.-G. HO.

Alkarsinum.

(Alkarsin, Kakodyloxyd.)

Formel: $C_4H_6AsO = C_4H_6As + O = Kd + O$.

Bereitung. Eine beliebige Menge arseniger Säure wird unter Besprengung mit Weingeist (zur Verhütung des Stäubens) zum feinsten Pulver zerrieben, ein gleiches Gewicht trocknen

essigsauren Kali's innig damit vermengt, und das Gemenge in eine Retorte gegeben, welche nur zu $^1/_5$ davon angefüllt werden darf. Die Retorte wird in eine eiserne Schale, welche auf einem eisernen Ringe in einem gut ziehenden, im freien Hofraume stehenden Windofen ruht, gesetzt, an dieselbe eine tubulirte Vorlage luftdicht befestigt, letztere in eine leere Schüssel auf einen Strohkranz gelegt und in deren Tubus eine zweimal gebogene Glasröhre eingefügt, deren äusserer Schenkel in eine mit Wasser gefüllte Schüssel mündet. Nachdem die Vorlage mit Schnee oder Eis umgeben ist, legt man Kohlenfeuer unter die Retorte, verstärkt dasselbe bis zum Glühen der letztern, und unterhält es so lange, als noch Gasblasen in dem vorgeschlagenen Wasser aufsteigen. Die Destillation dauert bei einer Quantität von 8 Unzen arseniger Säure gegen 3 Stunden. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, entfernt man schnell die Glasröhre, verschliesst den Tubus der Vorlage mit einem gutpassenden Korkstöpsel und lässt den Apparat erkalten. In der Vorlage befinden sich zwei Schichten Flüssigkeit, eine obere wässrige und eine untere bräunliche, ölartige, und unter dieser ein schwärzliches Pulver von metallischem Arsen. Die Retorte enthält eine schwärzliche, schaumige, halb geflossene Masse, und im Halse ein schwarzes Sublimat von metallischem Arsen. Die obere wässrige Flüssigkeit wird von der bräunlichen, ölartigen, welche grösstentheils aus Alkarsin besteht, so viel als möglich abgegossen; um die letztere in ein anderes Gefäss zu giessen, ist eine besondere Vorsicht nöthig, damit die Luft nicht damit in Berührung komme. Zu diesem Zweck füllt man den übrigen leeren Raum der Vorlage mit Kohlensäuregas an, eben so das zur Aufnahme des Liquidums bestimmte Glas, welches aber grösser seyn muss, als die Masse des Liquidums beträgt, schüttelt letzteres mehrere Male mit Wasser, welches man jedesmal abgiesst, setzt dann so viel Aetzkalilauge hinzu, dass das Ganze stark alkalisch reagirt, und rectificirt die Flüssigkeit in einer Retorte, durch welche fortwährend bis zum Erkalten des Apparats Kohlensäuregas geleitet wird. Das Destillat besteht wieder aus 2 Schichten, welche aber beide farblos, und von denen die obere, geringere, Wasser ist. Um letzteres vollständig zu entfernen, muss eine abermalige Rectification, und zwar über gebrannten Kalk, in einer Atmosphäre von trocknem Wasserstoffgas vorgenommen werden. — Die Ausbeute beträgt etwa $^1/_{10}$ vom Gewichte der angewandten arsenigen Säure.

Vorgang. Das essigsaure Kali besteht aus $KO + C_4H_3O_3$, die arsenige Säure aus AsO_3. Bei der Aufeinanderwirkung beider denke man sich gleiche M.-G. (was hier mit gleichen Gewichtstheilen ziemlich nahe übereinstimmt) oder, um Brüche zu vermeiden, von jedem der beiden 3 M.-G. Die arsenige Säure treibt aus dem essigsauren Kali die Säure; da aber letztere in wasserfreiem Zustande nicht bestehen kann, so zerfällt sie und bildet unter Aufnahme der Elemente von 2 M.-G. arseniger Säure: Alkarsin, Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff und metallisches Arsen, welche alle (die Kohlensäure und das Metall theilweise) übergehen, während das dritte Mischungsgewicht arseniger Säure nebst einer Portion Kohlensäure sich mit dem Kali verbinden und als arsenigsaures und kohlensaures Kali, gemengt mit etwas Arsenmetall, zurückbleiben.

3 M.-G. AsO_3 und 3 M.-G. $KO + C_4H_3O_3$ bilden:
1 M.-G. C_4H_6AsO, 2 M.-G. HO, 4 M.-G. CO_2, 2 M.-G. CO,
1 M.-G. CH, 1 M.-G. As; 1 M.-G. $2KO + AsO_3$
und 1 M.-G. $KO + CO_2$.

oder:

3	M.-G.	arsenige Säure	=	3 As	9 O			
3	„	essigsaures Kali	=		12 O	3 K	9 H	12 C
				3 As,	21 O,	3 K,	9 H,	12 C
		bilden:						
1	M.-G.	Alkarsin		1	1		6	4
2	„	Wasser			2		2	
4	„	Kohlensäure			8			4
2	„	Kohlenoxydgas			2			2
1	„	Kohlenwasserstoff					1	1
1	„	Arsen		1				
1	„	arsenigsaures Kali		1	5	2		
1	„	kohlensaures Kali			3	1		1
				3 As,	21 O,	3 K,	9 H,	12 C

Nimmt man auf 2 M.-G. essigsaures Kali nur 1 M.-G. arseniger Säure, so ist der Process weit einfacher, denn:

2 M.-G. $KO + C_4H_3O_3$ und 1 M.-G. AsO_3 bilden:
1 M.-G. C_4H_6AsO, 2 M.-G. $KO + CO_2$ und 2 M.-G. CO_2.

Nach diesem Verhältniss habe ich aber noch nicht gearbeitet. Die ursprüngliche Vorschrift lässt gleiche Theile essigsaures Kali und arsenige Säure nehmen.

Da die Reaction von einem beträchtlichen Steigen der Masse begleitet ist, so muss die Retorte sehr geräumig seyn. Das entweichende Gasgemisch besitzt, wegen beigemengten Dämpfen von Alkarsin, einen höchst unangenehmen Geruch; man muss sich vor seiner Einathmung hüten, und überhaupt die grösste Vorsicht während der ganzen Arbeit mit diesem so giftigen Körper beobachten, daher die Destillation nicht anders als im Freien und zur Winterszeit, wo Eis und Schnee zum Abkühlen zu Gebote stehen, angestellt werden darf. Das Destillat, eigentlich nur aus Wasser und Alkarsin, nebst durch die grosse Hitze zugleich mit verflüchtigtem metallischem Arsen bestehend, enthält noch etwas, im Anfange der Destillation unzersetzt verflüchtigte Essigsäure und arsenige Säure, und wegen der zersetzenden Einwirkung des Sauerstoffs der im Apparate befindlichen atmosphärischen Luft auf das Alkarsin unter dem Miteinfluss von Wasser auch einen neuen Körper, das Alkargen $= C_4H_7AsO_4$, auch Kakodylsäure $= C_4H_7AsO_4$ oder $C_4H_6AsO_3 + HO$ genannt.

1 M.-G. C_4H_6AsO, 1 M.-G. HO und 2 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $C_4H_7AsO_4 = C_4H_6AsO_3 + HO$.

Die Bildung des Alkargens ist gewöhnlich von der Zersetzung eines kleinen Theils Alkarsin in Essigsäure, Wasser und arsenige Säure, gleichfalls durch den Sauerstoff der Luft bewirkt, begleitet.

1 M.-G, C_4H_6AsO und 8 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $C_4H_3O_3$, 3 M.-G. HO und 1 M.-G. AsO_3.

Die Ursache der Gegenwart dieser beiden Säuren kann also eine doppelte seyn.

Wegen dieser schnellen Oxydation des Alkarsins und der dadurch leicht eintretenden Selbstentzündung desselben muss aus den Gefässen, in welche man das Alkarsin giessen, und in denen man es destilliren will, zuvor die atmosphärische Luft durch Kohlensäure vertrieben werden. Das Schütteln mit Wasser geschieht, um das Alkargen, die arsenige Säure und Essigsäure grösstentheils wegzuwaschen; durch die Behandlung mit Kalilauge und Destillation werden die letzten Spuren dieser Säuren abgeschieden. Zur Entfernung des Wassers aus dem so gereinigten Alkarsin dient die Destillation über gebrannten Kalk; hiebei müssen aber die Gefässe mit Wasserstoffgas angefüllt seyn, weil die Kohlensäure das durch die Aufnahme des Wassers entstandene Kalk-Hydrat

zersetzen, kohlensauren Kalk bilden und das Wasser wieder frei machen würde.

Prüfung. Das reine Alkarsin ist eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von 1,462 spec. Gewichte, einem höchst widrigen, dem des Arsenwasserstoffgases ähnlichen Geruche und analogem Geschmacke. Es wirkt sehr giftig. In Wasser sinkt es unter, wird aber davon in geringer Menge aufgenommen. Mit Aether und Weingeist mischt es sich in allen Verhältnissen. Der Luft ausgesetzt, entwickelt es dicke weisse Nebel, erhitzt sich und bricht nach einigen Secunden in eine bläulichweisse Flamme aus, indem sich Wasser, Kohlensäure und arsenige Säure (welche als weisser Rauch entweicht) bilden.

1 M.-G. C_4H_6AsO und 16 M.-G. O bilden:
4 M.-G. CO_2, 6 M.-G. HO und 1 M.-G. AsO_3.

Ein kleiner Theil Arsen entgeht indessen dabei der Oxydation und bleibt als schwarzes Pulver zurück.

Alkohol (purum).

(Alkohol absolutum. Reiner oder wasserfreier Alkohol.)

Formel: $C_4H_6O_2$.

Bereitung. Mit einer beliebigen Menge Weingeist von 80% (wie ihn die Spiritusfabrikanten liefern) fülle man eine kupferne Destillirblase, welche mit zinnernem Helm und zinnerner Kühlröhre versehen ist, zu $^3/_4$ ihres Inhalts an, setze, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe, $^1/_3$ vom Gewichte des Weingeistes geglühten und gröblich gestossenen salzsauren Kalk hinzu, und destillire nach aufgesetztem und gutverklebtem Helme so lange bei mässigem Kohlenfeuer, bis von 8 Theilen Weingeist 7 Theile übergegangen sind. Nun wechsele man die Vorlage, feuere noch eine Weile fort und höre erst dann damit auf, wenn das Uebergehende nicht mehr geistig schmeckt, welcher Zeitpunkt indessen sehr bald eintreten wird. Besitzt der zuletzt übergegangene Weingeist noch dieselbe Stärke, wie die ersten 7 Theile, so mischt man ihn natürlich hinzu.

Dem so erhaltenen stärkern Alkohol setzt man auf die oben angegebene Weise die Hälfte seines Gewichts geglühten

und gröblich gestossenen salzsauren Kalk hinzu, legt, nachdem $^1/_7$ des Alkohols übergegangen ist, eine neue Vorlage an, fängt in dieser $^5/_7$ des Alkohols auf und feuert, nach abermals gewechselter Vorlage, wiederum so lange, bis Wasser kommt. Die erste und dritte Portion des Destillats stellen einen Weingeist von 97—98% dar; die zweite (grössere) Portion ist wasserfrei. — 8 Theile Weingeist von 80% liefern gegen 5 Theile wasserfreien.

Vorgang. Die Anwendung des geglühten (wasserfreien) salzsauren Kalks = CaCl zur Entwässerung des Weingeistes beruht auf der Eigenschaft des ersteren, 2 M.-G. Wasser mit solcher Kraft zu binden, dass sie erst durch Glühhitze wieder ausgetrieben werden können. Theoretisch sollte man voraussetzen, dass 80procentiger Weingeist durch eine grosse Menge des Kalksalzes sogleich in einmaliger Destillation zu absolutem (wasserfreiem) gebracht werden müsste; die Erfahrung stimmt aber mit dieser Voraussetzung nicht ganz überein, sondern der Weingeist muss erst eine gewisse Stärke erreicht haben, ehe er die letzten Antheile Wasser abgiebt. Durch die erste Destillation erhält man Weingeist von 90% (spec. Gew. = 0,818), welcher zu manchen andern Zwecken, z. B. zur Darstellung des Aethers geeignet ist. — Suchen wir nun auch theoretisch nachzuweisen, dass Weingeist von 80% durch Destillation über $^1/_3$ Chlorcalcium auf 90% gebracht werden kann. 20% Wasser im Weingeist entsprechen $1^1/_3$ M.-G.; die Zusammensetzung eines solchen Weingeistes kann daher durch die Formel = $3\ C_4H_6O_2 + 4\ HO$ ausgedrückt werden. Um die Hälfte dieses Wassers, nämlich 2 M.-G. zu binden, ist 1 M.-G. Chlorcalcium nöthig; es bleibt dann der Weingeist noch mit 2 M.-G. Wasser vereinigt.

3 M.-G. $C_4H_6O_2$, 4 M.-G. HO und 1 M.-G. CaCl bilden:
1 M.-G. CaCl + 2 HO, 3 M.-G. $C_4H_6O_2$ und 2 M.-G. HO.

Auf 2160 Theile 80procentigen Weingeist sind also zu diesem Zweck 693 Theile Chlorcalcium erforderlich, oder auf 3 Theile des erstern 1 Theil des letztern. Zur Entziehung der andern 10 Proc. Wasser, bei der zweiten Destillation, bedarf es eines Ueberschusses von Chlorcalcium, damit dieses vermöge seiner Masse die Verwandtschaft zwischen dem Alkohol und Wasser aufhebe. Hier tritt aber ein eigenthümlicher Umstand ein, der es nöthig macht, diese zweite Destillation fractionirt vorzunehmen. Absoluter Weingeist siedet nämlich bei 75,77°C., 97- oder 98pro-

centiger aber schon bei 75,60° C., folglich können die zuerst übergehenden oder flüchtigsten Portionen niemals ganz wasserfrei seyn; fängt man sie nicht besonders auf, so erhält man natürlich auch bei noch so grossem Ueberschuss des Entwässerungsmittels kein wasserfreies Produkt. Zwischen 94- und 100procentigem Weingeist ist der 97- bis 98procentige der allerflüchtigste; ja der 94procentige hat keinen höhern Standpunkt als der 100procentige, und nur die grosse Verwandtschaft des Chlorcalciums zum Wasser ist Ursache, dass jener noch Wasser an dasselbe abgiebt.

Prüfung. Die wichtigste Prüfung des Weingeistes ist die auf seinen Gehalt an wasserfreiem Alkohol, den man durch das specifische Gewicht erfährt. Der ganz wasserfreie besitzt eine Dichtigkeit von 0,792. Genau von dieser Stärke kann man ihn nur durch wiederholte Behandlung mit Chlorcalcium erhalten, was aber für die Praxis kaum nothwendig ist, denn er zieht mit der grössten Begierde wiederum Wasser an, und kann daher nicht sorgfältig genug verschlossen werden. Das spec. Gewicht des nach obigem Verfahren dargestellten (98—99procentigen) Alkohols ist 0,798. Wurde die Destillation zu stürmisch betrieben, so kann mit den Dämpfen des Weingeistes leicht etwas Chlorcalcium übergerissen seyn, in welchem Falle salpetersaures Silber eine weisse, in Salpetersäure unlösliche, am Lichte violett werdende Trübung von Chlorsilber erzeugt. Die übrigen möglichen Verunreinigungen kommen mit denen des gewöhnlichen Weingeistes und Branntweins überein, und sind: Fuselöl, Essigsäure, Kupfer. Das Fuselöl, welches sich schon bei der Gährung des Getreides oder der Kartoffeln erzeugt, und in jedem rohen Weingeist enthalten ist, giebt sich durch seinen höchst widrigen Geruch zu erkennen, welcher besonders hervortritt, wenn man etwas Weingeist zwischen den Händen reibt und dann daran riecht. Der Alkohol des Weingeistes entweicht nämlich eher als das Fuselöl, und verdeckt dann den Geruch des letztern nicht mehr. Fuseliger Weingeist wird auch beim Vermischen mit viel Wasser trübe, indem sich das Fuselöl ausscheidet; ein solches Gemisch entwickelt den Fuselgeruch stärker, als der Weingeist allein. Noch ein sicheres Mittel, das Fuselöl zu erkennen, ist, einige Loth Weingeist mit einigen Tropfen Aetzkalilauge zu versetzen, bis auf etwa $^1/_2$ Loth langsam zu verdunsten und zu dem Rückstande verdünnte Schwefelsäure zu tröpfeln. Bei Ge-

genwart des Fuselöls entwickelt sich nun der penetrante Geruch desselben. Das Aetzkali bewirkt nämlich, indem es sich mit dem Fuselöl verbindet, dass letzteres nicht mit dem Weingeiste verdunstet, und aus der Verbindung mit dem Kali macht die Schwefelsäure das Fuselöl wieder frei. Eine durch salpetersaures Silber im Weingeiste entstehende röthliche Färbung (welche wahrscheinlich auf einer Reduction des Silbers beruht) ist auch ein Zeichen von der Gegenwart des Fuselöls. — Die Essigsäure entsteht durch Oxydation des Weingeistes, wenn dieser sehr verdünnt ist und einer, die gewöhnliche Lufttemperatur übersteigenden Wärme ausgesetzt wird, in der Regel, gleichzeitig mit dem Fuselöle, bei der Gährung des Getreides u. s. w. Ist so wenig Essigsäure vorhanden, dass das Lackmuspapier nicht deutlich geröthet wird, so setze man zu einigen Loth Weingeist einige Gran kohlensauren Kalk, verdunste in gelinder Wärme bis beinahe zur Trockne und tröpfe zu dem Rückstande concentrirte Schwefelsäure, worauf (wegen Zersetzung des gebildeten essigsauren Kalks) sogleich der Geruch nach Essigsäure sich verbreiten wird. — Kupfer gelangt dann in den Weingeist, wenn derselbe freie Säure (Essigsäure) enthält und in einem Apparate destillirt wird, dessen Kühlrohr aus Kupfer gefertigt ist. Nach dem Verdunsten eines solchen Weingeistes bis auf einen geringen noch flüssigen Rückstand und Zutröpfeln von Kaliumeisencyanür wird eine röthliche Färbung bis braunrothe Trübung (s. Acid. aceticum) entstehen.

Anmerkung. Die gewöhnlich gebräuchlichen Weingeistsorten sind, nach dem Grade ihrer Concentration gereihet, folgende:

1) Absoluter oder wasserfreier Alkohol (Alkohol absolutum). Spec. Gew. = 0,792—0,798.
2) Weingeist von 90 (Gewichts-) Procenten Alkohol (Spiritus vini alkoholisatus). Spec. Gew. = 0,818.
3) Weingeist von 80 (Gewichts-) Procenten Alkohol (Spiritus vini rectificatissimus). Spec. Gew. = 0,840.
4) Weingeist von 60 (Gewichts-) Procenten Alkohol (Spiritus vini rectificatus). Spec. Gew. = 0,880.
5) Weingeist von 40 (Gewichts-) Procenten Alkohol (Spiritus frumenti). Spec. Gew. = 0,925.

Aluminium oxydatum.

(Argilla pura, Alumina pura. Aluminiumoxyd, reine Thonerde oder Alaunerde.)

Formel: $Al_2O_3 + 3\,HO$.

Bereitung. 3 Theile Alaun werden in 60 Theilen warmen dest. Wassers aufgelöst, und dazu eine Auflösung von kohlensaurem Kali in seinem dreifachen Gewichte Wasser so lange in kleinen Portionen gesetzt, als noch ein Aufbrausen entsteht und eine abfiltrirte Probe durch fernern Zusatz von kohlensaurem Kali keine Trübung mehr erleidet. $1^1/_2$ Theile kohlensaures Kali sind in der Regel hinreichend; enthält aber dasselbe viel Chlorkalium, so gebraucht man natürlich etwas mehr. Den Niederschlag lässt man absetzen, giesst nach 24 Stunden die überstehende klare Salzlauge ab, füllt das Gefäss wieder mit warmem Wasser, giesst nach dem Absetzen ab und wiederholt diess Auswaschen so lange, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Den breiartigen Niederschlag bringt man nun in eine geräumige Porcellanschale, erwärmt, setzt unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen oder porcellanenen Spatel so lange Salzsäure hinzu, bis vollständige Auflösung erfolgt ist, wozu man 1 Theil Säure von 1,130 spec. Gewicht bedarf, giesst die Auflösung in einen geräumigen Hafen, verdünnt sie noch mit dem Doppelten Wassers, und präcipitirt mit Ammoniakliquor im Ueberschuss, von welchem ebenfalls 1 Theil nöthig ist, wenn sein spec. Gew. 0,960 beträgt. Der voluminöse weisse Niederschlag wird, wie vorhin, durch Absetzenlassen und Dekantiren ausgewaschen, zuletzt auf ein mit Druckpapier überlegtes Seihetuch gebracht und in gelinder Wärme getrocknet. Sein Gewicht wird ohngefähr $^1/_6$ von dem des angewandten Alauns betragen.

Vorgang. Der (Kali-) Alaun besteht aus 1 M.-G. schwefelsaurem Kali ($KO + SO_3$), 1 M.-G. schwefelsaurer Thonerde ($Al_2O_3 + 3\,SO_3$) und 24 M.-G. Wasser ($24\,HO$) $= KO + SO_3,\ Al_2O_3 + 3\,SO_3,\ 24\,HO$. Kohlensaures Kali ($KO + CO_2$) entzieht der schwefelsauren Thonerde die Säure, während die Thonerde als Hydrat niederfällt und Kohlensäure entweicht.

1 M.-G. $KO + SO_3,\ Al_2O_3 + 3\,SO_3,\ 24\,HO$ und
3 M.-G. $KO + CO_2$ bilden:

4 M.-G. $KO + SO_3$, 1 M.-G. $Al_2O_3 + 3\,HO$,
21 M.-G. HO und 3 M.-G. CO_2.

5932 Theile Alaun würden also zur vollständigen Zerlegung 2595 Theile kohlensaures Kali erfordern, allein man bedarf wenigstens 3000 Theile des letztern, weil die Thonerde beim Niederfallen eine gewisse Menge davon bindet. Um den Niederschlag von diesem kohlensauren Kali zu befreien, muss er wieder in Salzsäure aufgelöst und die Thonerde mit Ammoniak präcipitirt werden. Wie zu der Fällung des Alauns mit dem kohlensauren Kali, muss auch zum Auflösen des Niederschlags in der Salzsäure, wegen des vom Entweichen der Kohlensäure herrührenden Brausens, ein geräumiges Gefäss genommen, und im letztern Falle Wärme angewandt werden, weil sonst die Auflösung nicht vollständig erfolgt. Von den dadurch gebildeten Salzen, Chloraluminium und Chlorkalium, wird nur das erstere vom Ammoniak zersetzt; Chlorammonium bleibt aufgelöst und Thonerde-Hydrat fällt nieder:

1 M.-G. Al_2Cl_3, 3 M.-G. NH_3 und 6 M.-G. HO bilden:
3 M.-G. NO_4Cl und 1 M.-G. $Al_2O_3 + 3\,HO$.

Direkt lässt sich die Thonerde aus dem Alaun nicht durch Ammoniak rein niederschlagen, denn dieses Präcipitat ist basisch schwefelsaure Thonerde (s. Alumina sulphurica).

Die beim Niederschlagen des Alauns mit kohlensaurem Kali abfallende Salzlauge wird auf schwefelsaures Kali benutzt.

Prüfung. Das reine Thonerde-Hydrat bildet im getrockneten Zustande schmutzig gelbe, hornartig aussehende Stücke, die durch Reiben in ein weisses Pulver verwandelt werden. Es ist geruch- und geschmacklos, leicht und ohne Brausen löslich in Säuren; die salzsaure Lösung darf weder von Chlorbaryum weiss, noch von Kaliumeisencyanür blau getrübt werden, was im erstern Falle Schwefelsäure, im zweiten Eisen (s. Acid. aceticum) anzeigen würde. Ein Hinterhalt von Kali giebt sich zu erkennen, wenn man das zerriebene Präparat mit einer Auflösung von Weinsteinsäure schüttelt und keine vollständige Lösung erfolgt, sondern ein weisser krystallinischer Rückstand, neugebildetes saures weinsteinsaures Kali, bleibt.

Aluminium oxydatum sulphuricum.

(Argilla sulphurica, Alumina sulphurica. Schwefelsaure Alaun- oder Thonerde.)

Formel der wasserfreien: $Al_2O_3 + 3\,SO_3$.

Formel der krystallisirten: $Al_2O_3 + 3\,SO_3 + 18\,HO$.

Bereitung. 3 Theile Alaun löse man in 60 Theilen warmen Wassers auf, setze nach dem Erkalten der Lösung so lange ätzenden Ammoniakliquor hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt (wozu etwas über 2 Theile Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht ausreichen werden), befreie den Niederschlag von der anhängenden Salzlauge durch Dekantiren, bringe ihn dann auf ein leinenes Seihetuch, nach dem Abtropfen in eine porcellanene Schale, erwärme diese, und setze unter beständigem Umrühren der breiartigen Masse so lange verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. Man bedarf zu diesem Zweck etwas mehr als $3^1/_2$ Theile verdünnte Säure. Die Auflösung wird, wenn es nöthig ist, filtrirt und entweder krystallisirt, oder, da sie nur schwierig anschiesst, im Sandbade langsam zur Trockne gebracht. — Man erhält etwas über 2 Theile krystallisirte, oder etwas über 1 Theil eingetrocknete schwefelsaure Thonerde.

Vorgang. Der (Kali-) Alaun (s. den vorigen Artikel) wird durch eine Auflösung des ätzenden Ammoniaks (NH_3) in der Art zerlegt, dass alle Thonerde, aber verbunden mit 1 M.-G. Schwefelsäure und 9 M.-G. Wasser, ausgeschieden, und 2 M.-G. schwefelsaures Ammoniumoxyd gebildet werden, welche mit dem schwefelsauren Kali des Alauns aufgelöst bleiben.

1 M.-G. $KO + SO_3$, $Al_2O_3 + SO_3$, 24 HO und
2 M.-G. NH_3 bilden:
1 M.-G. $Al_2O_3 + SO_3 + 9\,HO$, 2 M.-G. $NH_4O + SO_3$,
1 M.-G. $KO + SO_3$ und 13 M.-G. HO.

5932 Theile Alaun bedürfen also 426 Theile wasserfreies oder 4260 Theile wässriges Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht (worin ohngefähr $^1/_{10}$ wasserfreies) zur Zersetzung. Um den Niederschlag, $Al_2O_3 + SO_3 + 9\,HO$, wieder auflöslich zu machen, d. h. in neutrale schwefelsaure Thonerde zu verwandeln, bedarf man 2 M.-G. Schwefelsäure = 1000 oder 1226 Schwefelsäure-Hydrat ($SO_3 + HO$) oder 7350 verdünnte Schwefelsäure (worin $^1/_6$ Schwefelsäure-Hydrat).

Prüfung. Die neutrale schwefelsaure Thonerde krystallisirt schwierig in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, welche geruchlos sind, süsslich zusammenziehend schmecken und sich in 2 Theilen Wasser auflösen. Eingetrocknet bildet sie ein weissliches krystallinisches Pulver, welches an der Luft nicht feucht wird und etwas über 4 Theile kaltes Wasser zur Auflösung erfordert. Das krystallisirte Salz schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser, verliert das letztere, in stärkerer (Glüh-) Hitze entweicht auch die Schwefelsäure, und reine Thonerde bleibt zurück. Ausser den Verunreinigungen, welche bei der reinen Thonerde genannt sind, kann sie auch, wenn nicht sorgfältig ausgewaschen war, Ammoniak enthalten, was beim Uebergiessen mit Kalilauge an dem Geruch zu erkennen ist.

Ammoniacum causticum aquosum.

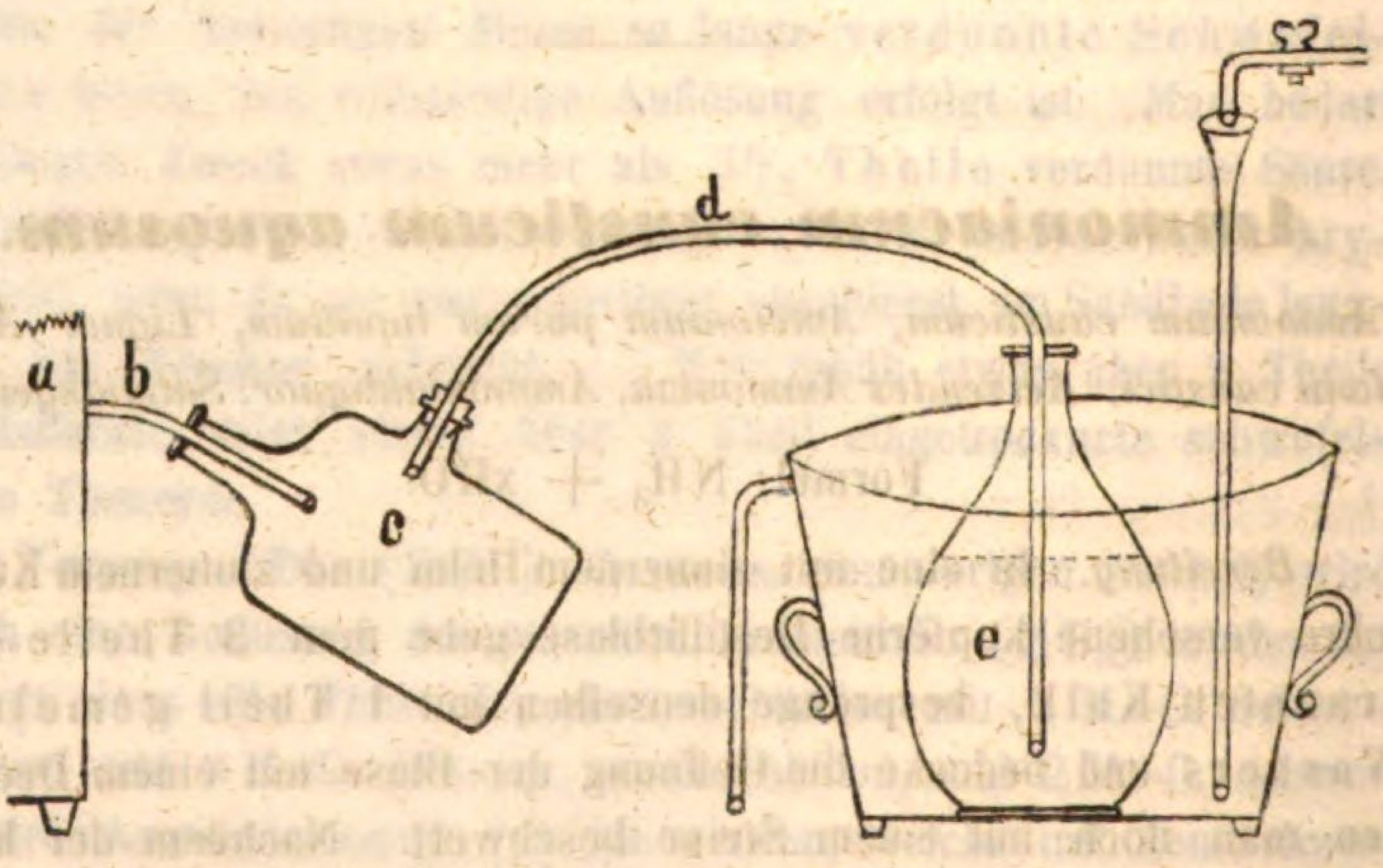
(Ammonium causticum, Ammonium purum liquidum, Liquor Ammonii caustici. Aetzendes Ammoniak, Ammoniakliquor, Salmiakgeist.)

Formel: $NH_3 + xHO$.

Bereitung. In eine mit zinnernem Helm und zinnernem Kühlrohre versehene kupferne Destillirblase gebe man 3 Theile gebrannten Kalk, besprenge denselben mit 1 Theil gemeinen Wassers und bedecke die Oeffnung der Blase mit einem Deckel, den man noch mit einem Steine beschwert. Nachdem der Kalk gelöscht und erkaltet ist, setze man 3 Theile gröblich gestossenen Salmiak und noch 2 Theile Wasser hinzu, arbeite das Ganze mit einem starken eisernen Spatel so lange durcheinander, bis es einen gleichförmigen Brei darstellt, setze den Helm auf und verstreiche die Fugen mit steifem Mehlkleister, über welche man noch Streifen von Papier oder thierischer Blase legt, die mit starkem Bindfaden versehen werden. An die Abflussröhre des Kühlapparats füge man mit doppelter Blase eine tubulirte Flasche (oder Kolben) luftdicht an, und in den Tubulus der letztern, mittelst eines durchbohrten Korks, eine bleierne Röhre, deren anderes Ende beinahe auf den Boden eines gläsernen Ballons reicht, in welchem sich $4\frac{1}{2}$ Theile destillirtes Wasser befinden. Der Ballon selbst muss zum Behufe der Ab-

kühlung während der Destillation in einem hölzernen Kübel stehen, und seine Oeffnung wird mit Blase, jedoch nicht ganz luftdicht verschlossen. Nun gebe man gelindes Kohlenfeuer. Sobald die Gasentwicklung begonnen hat, fülle man den Kübel, in welchem der Ballon steht, mit kaltem Wasser, und lasse mittelst eines Metallrohrs fortwährend einen dicken Strahl kalten Wassers auf den Boden desselben gehen, während der überschüssige Theil Wasser von der Oberfläche durch eine am obern Theil des Kübels angebrachte Oeffnung abläuft, so dass also unten an der Basis des Ballons das kalte Wasser zu- und oben das warmgewordene abläuft.

Der folgende Holzschnitt zeigt die eben erwähnte Vorrichtung.



a ist das Kühlfass, *b* die Abflussröhre des Kühlrohrs, *c* die tubulirte Vorlage u. s. w. Gleichzeitig mit dem Gase destillirt auch etwas flüssiges Ammoniak über und sammelt sich in der Vorlage *c*. Auf die Feuerung ist die grösste Aufmerksamkeit zu verwenden, und in keinem Falle darf sie unterbrochen, sondern muss immer gleichförmig unterhalten werden, weil sonst die Flüssigkeit aus dem Ballon *e* leicht in die Flasche *c* zurücksteigen würde. Fängt das Gas an, nur mehr schwach überzugehen, so verstärke man das Feuer ein wenig, und hört das Glucken endlich ganz auf, so ziehe man die Bleiröhre aus dem Ballon *e*, sperre die Mündung derselben durch eine mit $^1/_2$ bis 1 Pfund destillirtem Wasser gefüllte Glasflasche ab, und setze die Erhitzung noch so lange fort, bis der Inhalt der Flasche *c* $1^1/_2$

bis 2 Theile beträgt. Der Inhalt des Ballons *e* wird, mit noch soviel destillirtem Wasser versetzt, dass das spec. Gewicht 0,960 beträgt, gegen $7^1/_2$ Theile, und derjenige der Vorlage *c*, auf dasselbe spec. Gewicht gebracht, gegen $2^1/_2$ Theile betragen. Man giesse aber beide Flüssigkeiten nicht zusammen, denn die aus der Vorlage *c* ist nicht so rein als die andere und stets etwas getrübt, hellt sich jedoch durch längeres Stehen so vollständig auf, dass sie mit Leichtigkeit von dem Bodensatze klar abgegossen werden kann.

Statt der kupfernen Destillirblase kann man sich sehr zweckmässig eines gusseisernen Gefässes bedienen, dessen obere nicht zu weite Oeffnung durch einen aufzuschraubenden eisernen Deckel verschlossen wird, in welchem ein kurzes eisernes Rohr befestigt ist, welches man durch ein bleiernes, das in die Vorlage *c* reicht, verlängert. — Soll der Salmiakgeist nur in kleinen Quantitäten bereitet werden, so lösche man zuvor den Kalk in einem eisernen Kessel mit der Hälfte seines Gewichts Wasser, menge schnell den gestossenen Salmiak darunter, schütte das Gemenge in einen Glaskolben, setze denselben ins Sandbad, kitte eine bleierne oder gläserne Röhre ein und verfahre übrigens wie oben.

Vorgang. Der Salmiak besteht aus gleichen Mischungsgewichten Ammonium (NH_4) und Chlor = NH_4Cl. Kalk (Calciumoxyd = CaO) zerlegt ihn in der Weise, dass Chlorcalcium, Wasser und Ammoniak entstehen.

1 M.-G. NH_4Cl und 1 M.-G. CaO bilden:

1 M.-G. CaCl, 1 M.-G. HO und 1 M.-G. NH_3.

668 Theile Salmiak bedürfen also nicht mehr als 350 Theile Kalk; wenn aber, wie oben, gleiche Theile beider vorgeschrieben werden, so geschieht diess einmal desshalb, weil der Kalk niemals ganz rein ist, und zweitens, um die Berührungspunkte zwischen Salmiak und Kalk zu vermehren und dadurch eine vollständige Zerlegung zu erzielen. Aus letzterer Ursache ist auch mehr Wasser vorgeschrieben, als zum Löschen des Kalks hinreicht, nämlich so viel, dass das Ganze einen dicken Brei bildet. Das Löschen des Kalks (dessen nächster Zweck ist, den Kalk auf eine leichte und bequeme Weise in ein feines Pulver zu verwandeln) beruht auf der Begierde dieser Base, sich mit 1 M.-G. Wasser zum Hydrate zu vereinigen:

1 M.-G. CaO und 1 M.-G. HO bilden 1 M.-G. CaO + HO; mithin erfordern 350 Theile Kalk 112 Theile Wasser oder 3 Th.

des erstern ohngefähr 1 Th. des letztern. Die dabei stattfindende Hitze rührt theils von dem Uebergange des Wassers aus dem flüssigen Zustande in den festen, und theils von der grossen Verwandtschaft des Kalks zum Wasser her. Um den grössern Theil des Salmiakgeistes vollkommen rein zu erhalten, muss nicht, wie es häufig geschieht, eine, sondern es müssen zwei Vorlagen angewandt werden. Die Verbindung beider geschieht, wegen der Zerbrechlichkeit der gläsernen Röhren, hier ohne Nachtheil für das Präparat mit einer bleiernen. Auf gute Abkühlung der zweiten Vorlage *e* muss darum besonders Bedacht genommen werden, weil durch den Uebergang des Ammoniaks aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand sehr viel Wäme frei wird, und widrigenfalls ein bedeutender Verlust an Ammoniak die Folge wäre.

In wie fern die angegebene Ausbeute an Salmiakgeist zu dem verwendeten Salmiak im richtigen Verhältniss steht, erhellt aus folgender Betrachtung. 668 Theile Salmiak enthalten 213 Theile Ammoniak (NH_3) oder 3 Theile des erstern fast ein Theil des letztern. Der Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht besteht in 100 Theilen aus 90,4 Wasser und 9,6 Ammoniak; folglich hat man in 10 Theilen (der oben angegebenen Ausbeute) fast 1 Theil reines Ammoniak.

Der in dem Entwicklungsgefäss verbliebene Rückstand besteht aus Chlorcalcium und (wegen überschüssig zugesetztem Kalk) Kalkhydrat, oder genauer: aus neutralem Chlorcalcium, basischem Chlorcalcium ($CaCl + 3\ CaO$) und Wasser. Er wird auf Chlorcalcium benützt, indem man ihn mit Wasser auskocht, wobei das basische Chlorcalcium zerlegt, alles Chlorcalcium nebst etwas freiem Kalk aufgelöst und Kalkhydrat ausgeschieden wird.

Prüfung. Der reine Ammoniakliquor ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem stechendem Geruch und höchst ätzendem laugenhaftem Geschmack. Curcumapapier wird schon in einiger Entfernung stark davon gebräunt, nimmt aber beim Liegen an der Luft seine vorige gelbe Farbe wieder an. In der oben angegebenen Stärke (0,960 spec. Gewicht) ist er zu den meisten Zwecken anwendbar. Wünscht man ihn stärker, so hat man diess natürlich ganz in seiner Gewalt, weil beide Vorlagen concentrirtere Flüssigkeiten enthalten. Wegen seiner Flüchtigkeit muss er in Gläsern mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln (Korkstöpsel werden davon braun und nach und nach zerfressen) an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. In gelinder Wärme muss

er sich vollständig verflüchtigen; alles was dabei zurückbleibt, beweist irgend eine Verunreinigung. Der in der zweiten Vorlage *e* befindliche ist in der Regel chemisch rein, und nur mitunter von einer ganz leisen Spur Chlorammonium begleitet. Um das Chlor zu entdecken, muss vor oder nach dem Zusatz von salpetersaurem Silber mit Salpetersäure übersättigt werden, weil das etwa gebildete Chlorsilber sonst aufgelöst bleiben würde. Der Salmiakgeist der ersten Vorlage ist stets etwas trübe und hat fast immer auch einen Stich ins Gelbe. Die Färbung rührt von Spuren brenzlichen Oeles aus dem Salmiak her, und lässt sich durch Schütteln mit frischgeglühten ganzen Kohlen entfernen. Die Trübung kann 2 Ursachen haben, nämlich mechanisch mit übergerissenem Kalk und Zinnoxyd. Der Kalk hat an dieser Trübung nur den geringern Theil und findet sich in dem Niederschlage wohl nur insofern, als das Ammoniak Kohlensäure anzieht und mit dem übergerissenen Chlorcalcium durch gegenseitigen Austausch der Bestandtheile Chlorammonium und unlöslichen kohlensauren Kalk bildet; denn, wenn man den durch mehrwöchentliches Stehen eines solchen Ammoniakliquors vereinigten (grauweissen) Niederschlag mit einer Säure behandelt, so entsteht ein Brausen. Uebrigens bleibt auch stets ein Theil Kalk als Chlorcalcium aufgelöst, und lässt sich leicht an der mittelst oxalsaurem Ammoniak entstehenden Trübung erkennen; wird der oxalsaure Kalk abfiltrirt und dem Filtrate phosphorsaures Natron hinzugefügt, so erfolgt abermals eine Trübung, und zwar von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, weil der gewöhnliche gebrannte Kalk nie frei von Magnesia ist. Der letztere Niederschlag entsteht folgendermaassen:

2 M.-G. $MgCl$, 1 M.-G. $2\,NaO + HO + PO_5$, 1 M.-G. NH_3 und 13 M.-G. HO bilden:

2 M.-G. $NaCl$, und 1 M.-G. $2\,MgO + NH_4O + PO_5 + 13\,HO$.

Der Kalk muss desshalb vor der Prüfung auf Magnesia entfernt werden, weil er durch phosphorsaures Natron gleichfalls niedergeschlagen wird. Das Zinnoxyd, welches bei Anwendung eines zinnernen Helms und einer zinnernen Kühlröhre in den Salmiakgeist der ersten Vorlage gelangt und die hauptsächlichste Ursache seines trüben Ansehens ist, rührt ohne Zweifel daher, dass die Ammoniakdämpfe, indem sie durch das Rohr streichen, den auf der innern Fläche dieses Rohrs schon vorhandenen grauen Ueberzug von Suboxyd (wie er sich auf zinnernen, vor Luft und

Feuchtigkeit nicht geschützten Geräthschaften nach und nach bildet) in Oxyd und Metall zerlegen, und ersteres auflösend mit sich führen. Die gleichzeitig aus dem Destillationsgefässe mit übergerissenen Kalktheilchen schlagen aber das Zinnoxyd aus seiner ammoniakalischen Lösung wieder nieder, denn dieses Metalloxyd befindet sich in dem trüben Salmiakgeist nicht aufgelöst, sondern nur suspendirt, und setzt sich bei mehrwöchentlicher Ruhe (nebst kohlensaurem Kalke) so vollständig ab, dass die darüber befindliche Flüssigkeit mit Leichtigkeit klar abgegossen werden kann. Das Gewicht dieses Niederschlags betrug aus 15 bis 20 Pfunden in mehreren Versuchen niemals über 2 Gran. Ebensowenig als Zinnoxyd, enthält ein solcher Salmiakgeist Zinnoxydul aufgelöst (wie häufig angegeben wird), die Befürchtungen vor einem Zinn (aufgelöst) enthaltenden Präparate sind also ungegründet. — Hat der Salmiakgeist einen Stich ins Blaue, so ist Kupferoxyd zugegen, was indessen nur selten und bei zu rascher Feuerung vorkommen kann. Schwefelammonium erzeugt dann eine braune oder schwarze Trübung von Schwefelkupfer, und durch vorsichtigen tropfenweisen Zusatz dieses Reagens, Absetzenlassen und Filtriren lässt sich der Kupfergehalt vollständig entfernen. — Wird der Salmiakgeist nicht sorgfältig vor dem Zutritt der Luft verschlossen, so zieht er Kohlensäure an, welche durch Schütteln mit Barytwasser an der entstehenden Trübung (kohlensaurer Baryt) zu entdecken ist. Hat man sich zum Vorschlagen, statt des destillirten Wassers, des Brunnenwassers bedient, so enthält das Präparat natürlich alle Verunreinigungen dieses Wassers, also auch Schwefelsäure, in welchem Falle Chlorbaryum einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erzeugt.

Ammonium chloratum depuratum.

(Ammonium muriaticum, Sal ammoniacus depur., Flores salis ammoniaci simplices. Gereinigter Salmiak, Chlorammonium, Einfache Salmiakblumen.)

Formel: NH_4Cl.

Bereitung. Eine beliebige Menge sublimirten Salmiaks wird in kleine Stücke zerschlagen, in einer porcellanenen Schale

mit dem anderthalbfachen Gewichte destillirten Wassers übergossen, und das Ganze über freiem Kohlenfeuer erhitzt. Sobald alles Salz sich aufgelöst hat, setze man auf 1 Pfund desselben ½ Unze ätzenden Ammoniakliquor hinzu, erhitze noch kurze Zeit, filtrire dann durch ein mit Druckpapier überlegtes Leinentuch, und dampfe das Filtrat in der vorher gereinigten Schale unter beständigem Umrühren bei gelinder Wärme zur Trockne ab.

Vorgang. Der sublimirte Salmiak enthält weiter keine Verunreinigungen als meistens etwas Eisen, welches von den zur Sublimation dienenden eisernen Gefässen herrührt, die vom Salmiak angegriffen werden, wodurch sich flüchtiges Eisenchlorid bildet. Das Eisenchlorid zerlegt sich aber schon während dem Entweichen in saures und basisches Salz, von denen ersteres beim Auflösen des Salmiaks mit in die Auflösung übergeht, und letzteres zurückbleibt. Das blosse Auflösen und Filtriren eines solchen Salmiaks ist also nicht geeignet, das Eisen vollständig daraus zu entfernen; daher ist der Zusatz von Ammoniak vorgeschrieben, welcher nun sowohl das aufgelöste als auch das in Suspension befindliche basische Eisensalz zerlegt und Eisenoxydhydrat abscheidet, welches auf dem Filtrum zurückbleibt. Da der Salmiak keine schönen Krystalle, sondern nur ein Aggregat von kleinen federartig aneinandergereiheten bildet, und die unangenehme Eigenschaft besitzt, beim Krystallisiren über die Wände des Gefässes hinauszukriechen, so wird die Auflösung am besten gleich zur Trockne abgeraucht. (Das Hinauskriechen der Lösung über die Wände des Gefässes hat seinen Grund in der Bildung sehr feiner, aus aneinandergereihten kleinen Krystallen gebildeter Kanäle, welche gleich wie Haarröhrchen, fortwährend von der Flüssigkeit aufsaugen, aus der durch Verdunstung neue Krystalle entstehen, was so lange dauert, als noch Flüssigkeit vorhanden ist). Metallene Geräthschaften sind dabei sorgfältig zu vermeiden.

Prüfung. Der gereinigte Salmiak bildet ein schneeweisses krystallinisches Pulver, welches aus lauter kleinen Würfeln und Octaëdern besteht. Er ist geruchlos, schmeckt scharf salzig, löst sich in 2½ Theilen kaltem und 1 Theil kochendem Wasser, auch, obwohl schwieriger, in Weingeist auf, und reagirt sehr schwach sauer, was, wie bei vielen andern Ammoniaksalzen, daher rührt, dass beim Abdampfen der neutralen Auflösungen eine sehr geringe

Menge Ammoniak entweicht. In der Hitze muss er sich vollständig verflüchtigen; er kann aber, wie aus dem Vorigen erhellt, doch noch etwas Eisen enthalten. In diesem Falle giebt die Auflösung des Salmiaks mit Gerbesäure eine violette oder blaue Trübung von gerbesaurem Eisen. Der käufliche, nicht sublimirte, Salmiak ist noch folgenden Verunreinigungen unterworfen. Schwefelsaures Ammoniak: dieses verflüchtigt sich zwar auch in der Hitze, zerfällt aber dabei in schweflige Säure, Wasser, Ammoniak und Stickstoff.

$$3 \text{ M.-G. } NH_4O + SO_3 \text{ bilden:}$$
$$3 \text{ M.-G. } SO_2,\ 6 \text{ M.-G. } HO,\ 2 \text{ M.-G. } NH_3 \text{ und } 1 \text{ M.-G. } N.$$

Wird daher die Sublimation in einer Retorte mit angelegter Vorlage, in welcher sich etwas Wasser befindet, unternommen, und riecht nachher dieses Wasser wie brennender Schwefel, so kann man sicher auf die Gegenwart von schwefelsaurem Ammoniak im Salmiak schliessen. Uebrigens wird die Schwefelsäure im Salmiak durch direkten Zusatz von Chlorbaryum an dem entstehenden weissen unlöslichen Niederschlage erkannt, kann aber auch mit andern Basen verbunden seyn, nämlich mit Kalk, was durch kleesaures Ammoniak, mit Magnesia, was (nach Abscheidung des Kalks) mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak erkannt wird. Im letztern Falle bildet sich nebst schwefelsaurem Natron unlösliche phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

$$2 \text{ M.-G. } MgO + SO_3,\ 1 \text{ M.-G. } 2\,NaO + HO + PO_5,$$
$$1 \text{ M.-G. } NH_3 \text{ und } 13 \text{ M.-G. } HO \text{ bilden:}$$
$$3 \text{ M.-G. } NaO + SO_3 \text{ und } 1 \text{ M.-G. } 2\,MgO + NH_4O$$
$$+ PO_5 + 13\,HO.$$

Auch Natron, als schwefelsaures oder Chlornatrium, kann zugegen seyn. Um sich hievon zu überzeugen, löse man den Rückstand von der Sublimation des Salmiaks in Wasser auf, filtrire, wenn es nöthig ist und verdunste langsam; das Chlornatrium schiesst in Würfeln, das schwefelsaure Natrum in langen schiefrhombischen Prismen an, welche mit der Löthrohrflamme erhitzt, diese stark gelb färben. Andere Metalle, ausser Eisen, z. B. Blei, erkennt man durch den mittelst Schwefelsäure entstehenden weissen Niederschlag, Kupfer durch die bläuliche Färbung auf Zusatz von Ammoniak, oder durch einen blanken Eisenstab, auf welchem sich das Kupfer regulinisch mit seiner eigenthümlichen Farbe niederschlägt, während dafür ein äquivalenter Antheil Eisen

aufgelöst wird. Spuren brenzlichen Oeles, welche selbst im besten Salmiak selten fehlen und von seiner Darstellung aus dem brenzlich kohlensauren Ammoniak herrühren, sind nur dadurch sicher nachzuweisen, dass man den Salmiak mit Kalk erhitzt und das entweichende Ammoniak in Wasser leitet, welches dann eine gelbliche Färbung annimmt (siehe Ammoniacum causticum).

Ammonium chloratum ferratum.

(Ammonium muriaticum martiatum, Flores salis ammoniaci martiales. Eisenchlorid-Chlorammonium, Eisensalmiak, Eisenhaltige Salmiakblumen.)

Formel: $NH_4Cl + xFe_2Cl_3$.

Bereitung. 4 Theile krystallisirtes Eisenchlorid (s. Ferrum sesquichloratum) und 15 Theile sublimirter Salmiak werden in einer porcellanenen Schale in 40 Theilen heissen destillirten Wassers aufgelöst und die Auflösung unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel anfangs über freiem Feuer, sobald aber die Masse dick wird, im Sandbade zur Trockne gebracht. Das Salz muss, noch warm zerrieben, in ein gut zu verschliessendes Glas gethan, und dieses an einen dunkeln Ort gestellt werden.

Die Vorschriften der verschiedenen Pharmakopöen stimmen in Bezug auf den Gehalt an Eisenchlorid in diesem Präparate nicht miteinander überein (das nach obiger Vorschrift bereitete besteht ohngefähr aus 15 M.-G. Chlorammonium und 1 M.-G. Eisenchlorid); die je nöthige Menge des Eisenchlorids lässt sich aber leicht bestimmen, wenn wir hinzufügen, dass dasselbe im krystallisirten Zustande $^1/_4$ seines Gewichts metallisches Eisen enthält.

Vorgang. Zwischen Eisenchlorid und Chlorammonium bestehen nur schwache Verwandtschaftskräfte zum Behuf der Bildung eines Doppelsalzes, und beide Salze sind mehr als blosse Gemenge zu betrachten. Dampft man ihre Auflösung zur Krystallisation ab, so schiesst zuerst schwach gelbgefärbter Salmiak (mit wenig Eisenchlorid) an, die folgenden Krystallisationen fallen aber immer dunkler aus, weil von beiden Salzen das Eisenchlorid in der geringern Menge vorhanden und am leichtesten auflöslich

ist. Um ein gleichförmiges Präparat zu erhalten, müssten dann die verschiedenen Krystallisationen zusammengerieben werden. Es ist daher kürzer und zweckmässiger, die Auflösung sogleich zur Trockne zu bringen, was jedoch zuletzt, wenn die Masse schon dick ist, nur im Sandbade und unter stetem Umrühren geschehen darf, weil das Eisenchlorid sich sonst leicht am Boden anlegt und unter Mitwirkung des Wassers theilweise zerlegt in freie Salzsäure und basisches Chlorid.

3 M.-G. $Fe_2 Cl_3$ und 6 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $Fe_2 Cl_3 + 2\ Fe_2 O_3$ und 6 M.-G. HCl.

In diesem Falle löst sich das Präparat nicht mehr ganz klar im Wasser auf, sondern hinterlässt gelblichbraune Flocken.

Am Lichte wird es nach und nach blässer, muss daher im Dunkeln aufbewahrt werden. Diess Bleichen beruht auf der Reduction eines Theils Eisenchlorid zu Chlorür auf Kosten des dem Präparate anhängenden Wassers unter Vermittlung des Sonnenlichts.

1 M.-G. $Fe_2 Cl_3$ und 1 M.-G. HO bilden:

2 M.-G. $FeCl$, 1 M.-G. ClH und 1 M.-G. O (der entweicht).

Prüfung. Der Eisensalmiak bildet ein orangegelbes krystallinisches Pulver, riecht safranartig, schmeckt stechend salzig und zusammenziehend, wird an der Luft feucht und löst sich in $2^1/_2$ Theilen Wasser auf. Die Lösung reagirt sauer. Bleibt beim Auflösen ein starker gelbbrauner Rückstand, so war beim Abdampfen zuletzt eine zu starke Hitze angewandt worden; gänzlich lässt sich jedoch die Zersetzung einer kleinen Menge Eisenchlorid kaum verhüten, und daher ist ein beim Auflösen in Wasser sich bildender geringer Bodensatz wohl verzeihlich. Hat das Salz längere Zeit am Lichte gestanden, so kann es Chlorür enthalten; Kaliumeisencyanid erzeugt dann in der Auflösung einen blauen Niederschlag, der eine Verbindung von 3 M.-G. Eisencyanür und 1 M.-G. Eisencyanid ist.

3 M.-G. $FeCl$ und 1 M.-G. $3\ KCy + Fe_2 Cy_3$ bilden:

3 M.-G. KCl und 1 M.-G. $3\ FeCy + Fe_2 Cy_3$.

Die übrigen Prüfungen geschehen wie beim Salmiak.

Ammonium jodatum.

(*Ammonium hydrojodicum. Jodammonium.*)

Formel: NH_4J.

Bereitung. In einen gläsernen Kolben, welcher wenigstens 20 Theile Wasser fassen kann, gebe man 1 Theil feingepulvertes Eisen, 8 Theile destillirtes Wasser und nach und nach in kleinen Antheilen 4 Theile Jod. Die Auflösung, resp. Vereinigung des Jods mit dem Eisen erfolgt unter starker Erwärmung des Ganzen, ohne dass eine Temperatur-Erhöhung von Aussen erforderlich ist. Sobald die Flüssigkeit ihre anfängliche braune Farbe verloren hat und grünlich geworden ist, filtrire man, setze der klaren Auflösung noch 2 Theile Jod und, nachdem sich diese gelöst, so lange Aetzammoniak hinzu (von welchem etwas über 8 Theile nöthig sind), als noch ein Niederschlag erfolgt, filtrire abermals, und dampfe das Filtrat in einer porcellanenen Schale im Sandbade unter beständigem Umrühren zur Trockne ab.

So bereitet ist das Salz blassgelblich gefärbt; es soll aber eigentlich weiss seyn, und um diesen Zweck zu erreichen, erhalte man es unter beständigem Reiben mit einem Pistill noch eine Zeitlang im Sandbade, und bringe es, nachdem die gelbe Farbe verschwunden ist, noch warm in ein gut zu verschliessendes Glas. Es wird gegen $6^1/_2$ Theile wiegen.

Vorgang. Das Jod verbindet sich mit dem Eisen, wenn letzteres, wie in dem obigen Verhältnisse, im Ueberschuss vorhanden ist, direkt zu Eisenjodür $= FeJ$; die Vereinigung beider erfolgt aber im trocknen Zustande nur unvollständig, und aus diesem Grunde ist der Zusatz von Wasser vorgeschrieben. Die Rolle, welche das Wasser hierbei spielt, ist bloss eine vermittelnde, und man hat, zur Erklärung des Processes, keineswegs nöthig, seine Zuflucht zu einer Zersetzung des Wassers zu nehmen, dessen Sauerstoff mit dem Eisen: Eisenoxydul und dessen Wasserstoff mit dem Jod: Jodwasserstoffsäure bilde, welche sich beide zu jodwasserstoffsaurem Eisenoxydul oder zu Eisenjodür und Wasser vereinigten, so dass also

1 M.-G. HO, 1 M.-G. Fe und 1 M.-G. J bilden würden:

1 M.-G. $FeO + HJ = 1$ M.-G. FeJ und 1 M.-G. HO.

Sondern, nach dem bekannten Satze „corpora non agunt nisi fluida“

muss erst einer der zu vereinigenden Körper in den flüssigen Zustand übergehen. Diess geschieht dadurch, dass sich im Anfange etwas Jod in dem Wasser auflöst; das aufgelöste (flüssig-gewordene) Jod vereinigt sich mit einer Portion Eisen zu flüssigem Jodür, welches im Stande ist, mehr Jod aufzunehmen, als das reine Wasser; hierdurch ist die Fähigkeit gegeben, auch mehr Eisen aufzulösen, als im ersten Stadium der Reaction, und so schreitet der Process in progressiver Weise fort, bis alles Jod, bei Ueberschuss an Eisen, von letzterm die möglichst grösste Menge gebunden hat. Auf 1 M.-G. Jod = 1586 Theile bedarf man eigentlich nur 1 M.-G. Eisen = 350 Theile, man thut aber wohl, etwas mehr Eisen ($^1/_4$ vom Gewichte des Jods) zu nehmen, um des guten Erfolgs versichert zu seyn. Auf einmal darf das Jod in keinem Falle zugesetzt werden, weil die Erhitzung sich dann so bedeutend erhöhet, dass entweder das Glas zerspringt oder ein grosser Theil der Masse herausgeschleudert wird. Wird zu dem Eisenjodür noch halb so viel Jod gesetzt, als es bereits enthält, so bildet sich Eisenjodid:

2 M.-G. FeJ und 1 M.-G. J bilden: 1 M.-G. Fe_2J_3,

und auf Zusatz von wässrigem Ammoniak schlägt sich aus letzterm Eisenoxyd (als Hydrat) nieder, während leicht lösliches Jodammonium gebildet wird:

1 M.-G. Fe_2J_3, 3 M.-G. NH_3 und 6 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\,HO$ und 3 M.-G. NH_4J.

Das Eisenjodür wird *desshalb* vor der Zersetzung mit Ammoniak in Jodid verwandelt, weil aus diesem das Eisen vollständig niedergeschlagen werden kann, während, wenn es als Jodür vorhanden ist, Oxydul entsteht, welches in dem gebildeten Ammoniaksalze sowohl wie in dem überschüssig zugesetzten Ammoniak ein wenig löslich ist. Die Verbindung zwischen Jod und Ammonium ist nur eine lockere, und schon während des Abdampfens findet eine, wenn gleich geringe, Zersetzung statt, indem ein Antheil Salz in Ammoniak und Jodwasserstoffsäure zerfällt.

1 M.-G. NH_4J bildet: 1 M.-G. NH_3 und 1 M.-G. HJ,

von denen das Ammoniak entweicht, die Jodwasserstoffsäure aber, unter Verlust von etwas Wasserstoff und Bildung von hydrojodiger Säure (Jodwasserstoffsäure + Jod = HJ_2), zum Theil an dem übrigen Salze gebunden bleibt und demselben eine gelbliche Farbe ertheilt. Zusatz von Ammoniak verhindert oder beseitigt diese Erscheinung nicht, (wenn es gleich die hydrojodige Säure in Jod-

ammmonium und freies Jod verwandelt), daher zuletzt das Salz zur Entfernung der anhängenden hydrojodigen Säure noch eine Zeitlang im trocknen Zustande erhitzt werden muss.

Prüfung. Das reine Jodammonium bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches eigentlich geruchlos ist, aber schon bei geringem Luftzutritt etwas nach Jod riecht, und scharf salzig, jodartig schmeckt. In Wasser löst es sich mit der grössten Leichtigkeit; durch langsames Verdunsten dieser, das Lackmus schwach röthenden, Lösung erhält man würfelige Krystalle. An der Luft zerfliesst es und zersetzt sich sehr bald unter denselben Erscheinungen wie beim Abdampfen; es entwickelt sich nämlich unter Gelb- bis Braunfärbung der Salzlauge Ammoniak und nach Jod riechende hydrojodige Säure. Das Salz muss daher in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Ammonium oxydatum aceticum liquidum.

(Liquor Ammonii acetici, Spiritus Mindereri. Flüssiges essigsaures Ammoniak, Minderer's Geist.)

Formel: $NH_4O + C_4H_3O_3 + xHO$.

Bereitung. Bei Anfertigung dieses Präparats ist es nothwendig, dass der Apotheker sich genau an seine Landes-Pharmakopoe hält, denn die Vorschriften liefern nicht überall einen Liquor von gleicher Stärke, d. h. vom gleichen Gehalte an trocknem essigsaurem Ammoniak. Es können daher auch hier nur einige allgemeine Bemerkungen in Bezug auf die Darstellung gegeben werden. Es giebt zwei Wege, diesen Liquor anzufertigen, entweder Sättigen von trocknem kohlensaurem Ammoniak mit concentrirter Essigsäure, und, im Falle noch Wasser zugesetzt werden soll, Berücksichtigung des verbrauchten kohlensauren Ammoniaks; z. B. wenn 1 Unze des letztern verbraucht wurde, soll der Liquor mit so viel Wasser verdünnt werden, dass seine ganze Menge 16 Unzen beträgt. Oder man sättigt Ammoniakliquor geradezu mit concentrirter Essigsäure, indem man beide in der gesetzlich vorgeschriebenen Stärke (von einem bestimmten specifischen Gewichte) anwendet.

Der erste Weg leidet an zwei Uebelständen. Das gewöhnliche (anderthalb-) kohlensaure Ammoniak nämlich zerlegt sich, wenn es nicht immer aufs sorgfältigste vor dem Zutritt der Luft verschlossen bleibt (was doch kaum auszuführen ist) allmählig in (entweichendes) neutrales kohlensaures und (zurückbleibendes) zweifach kohlensaures Ammoniak (s. Ammonium carbonicum), wobei es endlich zu Pulver zerfällt. Es kann aber selbst noch in festen Stücken vorhanden, und doch schon durch und durch in zweifach kohlensaures Ammoniak verwandelt seyn. Begreiflicherweise enthält aber das zweifach kohlensaure Ammoniak verhältnissmässig weniger Ammoniak als das anderthalbfache. Der Liquor wird also in diesem Falle zu schwach. Dann ist es zur völligen Austreibung der Kohlensäure nothwendig, die Flüssigkeit zu erwärmen, was aber wiederum den Keim zur schnellern Verderbniss des Präparats in sich schliesst.

Der zweite Weg erscheint dann ungenügend, wenn man die Essigsäure nach dem Grade ihrer Dichtigkeit zum Anhaltspunkte nimmt, d. h. ein bestimmtes absolutes Gewicht derselben mit dem ätzenden Ammoniak sättigt; denn das spec. Gewicht der Essigsäure giebt keine ganz genaue Auskunft über ihre Stärke.

Mein Vorschlag geht nun (für beide Fälle) zwar auch dahin, die Stärke der Essigsäure zum Anhaltspunkte für die Stärke des essigsauren Ammoniakliquors zu nehmen, jene aber nicht aus dem spec. Gewichte, sondern aus der Quantität trocknen kohlensauren Kali's oder Natrons, welches zur Sättigung erforderlich ist, zuvor zu bestimmen. 865 Theile trocknes (wasserfreies) kohlensaures Kali oder 663 Theile wasserfreies kohlensaures Natron entsprechen 638 Theilen wasserfreier Essigsäure.

Ist auf diese Weise die Stärke der Essigsäure einmal festgesetzt, so ist es ganz gleichgültig, was für ein kohlensaures oder ätzendes Ammoniak zur Sättigung angewandt wird, wenn nach erfolgter Saturation noch eine gewisse Menge Wasser hinzukommt, die den Liquor auf ein bestimmtes absolutes Gewicht bringt.

Vorgang. Das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak besteht aus 2 M.-G. Ammoniumoxyd und 3 M.-G. Kohlensäure $= 2\,NH_4O + 3\,CO_2$. Die Essigsäure treibt daraus alle Kohlensäure und verbindet sich mit dem Ammoniumoxyd.

1 M.-G. $(NH_4O)_2 + (CO_2)_3$ und 2 M.-G. $C_4H_3O_3$ bilden:
2 M.-G. $NH_4O + C_4H_3O_3$ und 3 M.-G. CO_2.

1475 Theile kohlensaures Ammoniak bedürfen also 1276 Theile

wasserfreie oder 3544 Theile einer 64 Procent Wasser haltenden Essigsäure (s. Acid. acet.). Die vollständige Austreibung der Kohlensäure kann nur durch Erwärmen bewirkt werden, doch darf diess nicht in einem zu hohen Grade und zu anhaltend geschehen, weil sonst auch essigsaures Ammoniak entweicht.

Bei Anwendung des ätzenden Ammoniakliquors bedürfen 100 Theile, wenn derselbe ein spec. Gewicht von 0,960 hat (fast 10 Procente wasserfreies Ammoniak enthält) gegen 30 Theile wasserfreie oder 85 Theile Essigsäure von der angegebenen Stärke. Hier tritt das Ammoniak einfach an die Säure.

Prüfung. Der essigsaure Ammoniakliquor ist eine farblose, schwach nach Essigsäure und Ammoniak riechende, und schwach salzig, etwas bitterlich und hintennach etwas ammoniakalisch schmeckende Flüssigkeit. Der ammoniakalische Geschmack bei diesem und andern neutral reagirenden Ammoniaksalzen kommt daher, dass das in dem Speichel frei (oder schwach gebunden) vorhandene Natron sich mit der Säure verbindet und das Ammoniak austreibt. In gelinder Wärme muss er sich vollständig verflüchtigen. Er muss neutral oder ein wenig ammoniakalisch, keineswegs aber sauer reagiren. Nach längerm Stehen zersetzt er sich, Ammoniak entweicht und die Essigsäure bildet verschiedene Produkte, namentlich eine flockige algenartige Vegetation. Er darf also nicht auf zu lange Zeit vorräthig gehalten werden. Uebrigens ist er allen denjenigen Verunreinigungen ausgesetzt, welche bei der Essigsäure und dem Ammoniak angeführt sind.

Ammonium oxydatum carbonicum.

(*Ammonium carbonicum*, *Sal cornu cervi volatilis. Gewöhnliches oder anderthalb-kohlensaures Ammoniak*, *Hirschhornsalz.*)

Formel: $2\ NH_4O + 3\ CO_2$.

Bereitung. 1 Theil möglichst fein gestossener Salmiak wird mit $1\frac{1}{2}$ Theil kohlensaurem Kalk (Kreide) innig vermengt, das Gemenge, je nach der Quantität, eine oder mehrere Stunden lang, zur Entfernung aller anhängenden Feuchtigkeit, im Sandbade erwärmt, darauf sogleich in eine gusseiserne Retorte mit kurzem weiten Halse gegeben, ein gläserner Ballon ohne Lutum angelegt, und die Retorte über freiem Feuer so lange er-

erhitzt, als sich noch ammoniakalisch riechende Dämpfe daraus entwickeln. Damit die Vorlage die strahlende Wärme des Ofens nicht zu sehr aufnehme, wird der Retortenhals am besten durch eine Seitenöffnung des Ofens gesteckt und jene durch kaltes Wasser kühl gehalten. Um die Vorlage zu entleeren, ist man häufig genöthigt, sie zu zerbrechen, was am leichtesten auf die Weise geschieht, dass man oben an den Rand des Halses mittelst eines Feuersteins einen schwachen Einschnitt macht, dann ein glühendes Eisen an die Stelle hält und gleich darauf einen Tropfen Wasser hinfallen lässt. Das Salz wird schnell herausgenommen und in einem gut zu verschliessenden Gefässe aufbewahrt. — In Ermangelung einer eisernen Retorte kann man sich auch einer gläsernen bedienen, nur muss dieselbe gut beschlagen seyn, damit sie nicht während der Operation schmilzt oder springt. (Ein hiezu tauglicher Beschlag wird folgendermaassen bereitet. Man löst Borax in 8 Theilen warmen Wassers auf und setzt so viel gelöschten Kalk hinzu, dass ein dünner Brei entsteht, welchen man mittelst eines Pinsels 3—4 Mal nach einander aufträgt. Hierauf überzieht man die getrocknete Masse noch ebenso oft mit einem dünnen Teige aus Leinöl und gelöschtem Kalk. Sollte die Retorte im Feuer einen Riss bekommen, so bestreicht man die Stelle etwas dicker mit demselben Teige und streuet noch etwas gelöschten Kalk darauf.) — Die Ausbeute beträgt gegen $^2/_3$ vom Gewicht des angewandten Salmiaks.

Vorgang. Wenn ein Gemenge von Salmiak (NH_4Cl) und kohlensaurem Kalk ($CaO + CO_2$) einer höhern Temperatur ausgesetzt wird, so erfolgt Zerlegung, der Kalk giebt seinen Sauerstoff an das Ammonium, das Calcium tritt an das Chlor und bleibt als Chlorcalcium im Rückstande, während die Kohlensäure an das Ammoniumoxyd geht, aber nur $^2/_3$ desselben bleibend bindet, so dass eine Verbindung von 2 M.-G. Ammoniumoxyd und 3 M.-G. Kohlensäure, und ausserdem noch freies Ammoniumoxyd (oder: Ammoniak und Wasser) übergehen.

3 M.-G. NH_4Cl und 3 M.-G. $CaO + CO_2$ bilden:
3 M.-G. $CaCl$, 1 M.-G. $2\ NH_4O + 3\ CO_2$ und
1 M.-G. NH_4O ($NH_3 + HO$).

668 Theile Salmiak erfordern also nicht mehr als 625 Theile kohlensauren Kalk; da aber die Kreide kein ganz reiner kohlensaurer Kalk und ein Ueberschuss davon eher nützlich als nachtheilig ist, so wurde um die Hälfte mehr vorgeschrieben. Eine

vollständige gegenseitige Zersetzung findet nur dann statt, wenn die Temperatur bis zum dunkeln Rothglühen gesteigert wird, daher die Anwendung des freien Feuers unerlässlich ist.

Würde man das Gemenge nicht zuvor sorgfältig austrocknen, so erhielte man in der Vorlage statt eines festen, trocknen Salzes eine feuchte Masse.

Der Rückstand in der Retorte kann auf salzsauren Kalk benützt werden.

Prüfung. Das anderthalb-kohlensaure Ammoniak bildet weisse feste krystallinische Rinden, welche stark ammoniakalisch riechen, scharf alkalisch schmecken und reagiren, sich schon in gelinder Wärme vollständig verflüchtigen, in 2 Theilen kaltem Wasser, aber nicht in Weingeist löslich sind. Wird es nicht immer sorgfältig vor dem Zutritt der Luft verschlossen, so verändert es sich in seiner Zusammensetzung, erleidet eine bedeutende Gewichtsabnahme und zerfällt endlich zu Pulver. Die Veränderung besteht aber nicht, wie man häufig angiebt, in einer Absorption von Kohlensäure aus der Luft, sondern in einer Zerlegung des Salzes in zweifach-kohlensaures und einfach-kohlensaures Ammoniak.

$$1 \text{ M.-G. } 2\ NH_4N + 3\ CO_2 \text{ bilden:}$$
$$1 \text{ M.-G. } NH_4O + 2\ CO_2 + HO \text{ und } 1 \text{ M.-G. } NH_3 + CO_2.$$

Von diesen beiden Zersetzungsprodukten verflüchtigt sich das letztere zuerst und rasch, das zweifach-kohlensaure Salz hingegen bei weitem langsamer, aber, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, ebenfalls vollständig. Das zweifach-kohlensaure Ammoniak löst sich erst in 8 Theilen kaltem Wasser; erfordert daher das kohlensaure Ammoniak mehr als 2 Theile Wasser zur Auflösung, so enthält es zweifach-kohlensaures. Bleibt beim Auflösen in Wasser ein weisser unlöslicher Rückstand, der mit Schwefelwasserstoff schwarz wird und sich erst in Salpetersäure (unter Brausen) löst, so zeigt diess einen Gehalt von Blei (kohlensaurem Bleioxyd) an. In manchen Fabriken bedient man sich nämlich bleierner Vorlagen; bleibt nun beim Herausstossen des Salzes aus denselben, an diesem etwas Blei hängen, so verwandelt sich dasselbe durch gleichzeitige Wirkung des Salzes und des Sauerstoffs der Luft in kohlensaures Bleioxyd. Entsteht in der mit Salpetersäure übersättigten Auflösung des Salzes durch salpetersaures Silber ein weisser, am Lichte violett werdender Niederschlag, so ist Chlor (unzersetzt verflüchtigtes Chlorammonium) zugegen. Eisen erkennt man in der mit Salzsäure genau neutralisirten Auflösung

durch Gerbesäure an dem violetten oder blauen Niederschlage von gerbesaurem Eisen. Bei der geringsten Berührung des Salzes mit kupfernen oder messingenen Geräthschaften nimmt dasselbe sogleich eine blaue Farbe an; zur Zerkleinerung desselben bediene man sich daher eines eisernen oder porcellanenen Mörsers.

Ammonium oxydatum nitricum.

(Nitrum flammans. Salpetersaures Ammoniak, knallender Salpeter.)

Formel: $NH_4O + NO_5$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reiner Salpetersäure wird in einer porcellanenen Schale unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange mit ätzendem Ammoniakliquor versetzt, bis eingetauchtes Lackmuspapier sich nicht mehr roth färbt. Auf 1 Theil Säure von 1,41 spec. Gewichte sind etwas über 2 Theile Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewichte erforderlich. Die Lauge wird in gelinder Wärme zur Krystallisation gebracht, was man mehrere Male wiederholt; die jedesmalige Krystallgruppe wird sogleich zwischen Druckpapier getrocknet und vor dem Zutritt der Luft verschlossen. — 1 Theil Säure von 1,41 liefert gegen $^3/_4$ Theile Salz.

Vorgang. Die Bildung dieses Salzes beruht einfach auf der Sättigung der Säure durch Ammoniak, ohne dass (ausser Wasser bei der Krystallisation) etwas ausgeschieden wird.

1 M.-G. NO_5, 1 M.-G. NH_3 und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $NH_4O + NO_5$.

675 Theile wasserfreie, oder 1237 Theile Säure mit 5 M.-G. Wasser (das 2te Hydrat = 1,41 spec. Gewicht) erfordern also 213 Theile wasserfreies, oder 2130 Theile Ammoniak, welches 90 Proc. Wasser enthält (spec. Gew. = 0,960). Man nimmt aber vom Ammoniak etwas mehr, damit man der vollständigen Sättigung versichert ist, der Ueberschuss entweicht beim Abdampfen. Die Krystalle müssen desshalb so schnell als möglich dem Einflusse der Luft entzogen werden, weil sie die Feuchtigkeit begierig anziehen und zerfliessen.

Prüfung. Das salpetersaure Ammoniak krystallisirt in wasserhellen langen gestreiften biegsamen Säulen, welche keinen Geruch besitzen und scharf salzig, kühlend schmecken. In der

Hitze schmelzen sie und verflüchtigen sich dann vollständig, werden aber dabei gänzlich zerlegt in Wasser und Stickstoffoxydul:

1 M.-G. $NH_4O + NO_5$ bildet: 2 M.-G. NO und 4 M.-G. HO. An der Luft zerfliessen sie. In Wasser sowie in Weingeist lösen sie sich sehr leicht auf; die Lösung reagirt, wie die des Salmiaks, doch etwas stärker, sauer. Bei der Prüfung auf Verunreinigungen hat man die bei Acid. nitricum und Ammon. caust. angeführten zu berücksichtigen, namentlich: Schwefelsäure, Chlor (Jod), Kalk und Metalle (Kupfer), die durch Chlorbaryum, salpetersaures Silber, oxalsaures Ammoniak und Schwefelwasserstoff zu entdecken sind.

Ammonium oxydatum oxalicum.

(Oxalsaures oder kleesaures Ammoniak.)

Formel: $NH_4O + C_2O_3 + HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reiner Kleesäure löse man in einer porcellanenen Schale in der doppelten Menge warmen destillirten Wassers auf, übersättige die Auflösung mit ätzendem Ammoniakliquor (auf 1 Theil krystallisirter Säure bedarf man 3 Theile Ammoniakliquor) und stelle das Gefäss in die Kälte. Nach 24 Stunden trenne man die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge, und verdunste diese weiter. Sämmtliche Krystalle trockne man auf Druckpapier ausgebreitet an der Luft ohne Anwendung von Wärme. Ihr Gewicht beträgt etwas mehr als das der angewandten Säure.

Vorgang. Wie beim salpetersauren Ammoniak. 788 Theile krystallisirte Kleesäure erfordern 213 Theile wasserfreies oder 2130 Theile wässriges Ammoniak.

Prüfung. Das neutrale kleesaure Ammoniak schiesst in zarten weissen, vierseitigen Säulen an, welche geruchlos sind und einen stechenden Geschmack besitzen. In warmer Luft verlieren sie 1 M.-G. Wasser; in der Hitze schmelzen sie und verflüchtigen sich vollständig unter Zersetzung und Bildung eines eigenthümlichen weissen, geruch- und geschmacklosen Körpers, des Oxamids $= NH_2 + C_2O_2$.

1 M.-G. $NH_4O + C_2O_3 + HO$ bildet:

1 M.-G. $NH_2 + C_2O_2$ und 3 M.-G. HO.

In kaltem Wasser löst sich das oxalsaure Ammoniak etwas schwer, nämlich erst in 25 Theilen, leichter in heissem Wasser, nicht in Weingeist. Die möglichen Verunreinigungen sind: Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, die durch Chlorbaryum, salpetersaures Silber und Indigosolution erkannt werden; endlich auch Kali, in welchem Falle beim Erhitzen im Platintiegel ein alkalisch reagirender Rückstand bleibt.

Ammonium oxydatum phosphoricum.

(Phosphorsaures Ammoniak.)

Formel: $2\ NH_4O + HO + PO_5$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reiner flüssiger Phosphorsäure wird in einer porcellanenen Schale mit ätzendem Ammoniakliquor übersättigt — 1 Theil Säure von 1,160 spec. Gewicht erfordert etwas mehr als 1 Theil Ammoniakliquor — und zur Krystallisation verdunstet. Die Lauge muss, wie beim salpetersauren Ammoniak, sehr weit eingeengt werden, bevor sie krystallisirt. Die Krystalle werden auf Druckpapier ausgebreitet getrocknet. Sie wiegen etwas über $^1/_3$ vom Gewicht der angewandten Säure.

Vorgang. Wie beim salpetersauren Ammoniak. 900 Theile wasserfreie oder 3912 Theile Säure von 1,160 spec. Gewicht (in welcher 77 Proc. Wasser) erfordern 4260 Theile flüssiges Ammoniak.

Prüfung. Das neutrale phosphorsaure Ammoniak bildet farblose, schief rhombische, tafelförmige Krystalle, welche geruchlos sind, kühlend und stechend schmecken, in der Hitze schmelzen und durch Glühen die Base verlieren, während Phosphorsäure-Hydrat zurückbleibt. In kaltem Wasser löst es sich leicht auf, die Auflösung reagirt deutlich sauer. Weingeist nimmt nichts davon auf. Verunreinigt kann es seyn durch: Schwefelsäure, Chlor, arsenige Säure, Salpetersäure u. s. w., was alles, wie bei Acid. phosphoricum angegeben, zu entdecken ist.

Ammonium oxydatum succinicum.

(Bernsteinsaures Ammoniak.)

Formel: $NH_4O + C_4H_2O_3 + HO + xAq.$

Bereitung. Eine beliebige Menge reiner krystallisirter Bernsteinsäure reibe man fein, und setze, bis zur vollständigen Sättigung, ätzenden Ammoniakliquor hinzu. 1 Theil Säure bedarf gegen 3 Theile Ammoniak. Die neutrale Flüssigkeit wird als solche zu analytischen Zwecken aufgehoben. Durch Verdunsten erhält man zwar die Verbindung krystallisirt, aber mit Verlust von Ammoniak, indem ein saures Salz anschiesst.

Zum medicinischen Gebrauch wird rohe Bernsteinsäure mit brenzlichem kohlensaurem Ammoniak neutralisirt (4 Th. Säure erfordern gegen 5 Theile brenzliches kohlensaures Ammoniak), und die Salzlauge entweder krystallisirt, oder mit einer bestimmten Menge Wassers verdünnt — als Liquor Ammonii succinici oder Liquor cornu cervi succinatus — aufbewahrt.

Vorgang. Wie beim salpetersauren Ammoniak. 742 Theile krystallisirte Bernsteinsäure werden von 2130 Theilen wässrigem Ammoniak gesättigt. Bei Anwendung der rohen Säure und des brenzlichen kohlensauren Ammoniaks entweicht die Kohlensäure und ein Theil des in beiden vorhandenen brenzlichen Oeles wird ausgeschieden, welches man durch Filtration trennt.

Prüfung. Die neutrale reine bernsteinsaure Ammoniakflüssigkeit ist farblos, riecht und schmeckt nach Ammoniak, und liefert durch Verdunsten unter Entwicklung von Ammoniak, farblose prismatische Krystalle, welche scharf, bitterlich kühlend schmecken, sich sehr leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösen und stark sauer reagiren. Will man dieses Salz als Reagens gebrauchen, so muss zuvor die sauere Reaction durch Ammoniak abgestumpft werden. In der Hitze verflüchtigt es sich vollständig. Die mit roher Säure u. s. w. bereitete Verbindung besitzt auch den eigenthümlichen Geruch des anhängenden brenzlichen Oeles, eine gelbbräunliche Farbe, und hinterlässt beim Erhitzen eine Spur Kohle. Die übrige Prüfung auf Verunreinigungen geschieht wie bei Acidum succinicum.

Ammonium oxydatum sulphuricum.

(Sal ammoniacus secretus Glauberi. Schwefelsaures Ammoniak.)

Formel: $NH_4O + SO_3 + HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reiner concentrirter Schwefelsäure wird mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnt, darauf mit ätzendem Ammoniakliquor gesättigt (auf 1 Theil conc. Säure bedarf man gegen $3^1/_2$ Th. Ammoniak) und die Lauge zur Krystallisation befördert. Die Krystalle werden, auf Druckpapier ausgebreitet, an der Luft getrocknet. Sie wiegen fast um die Hälfte mehr als die angewandte Schwefelsäure.

Vorgang. Wie beim salpetersauren Ammoniak. 613 Theile einfaches Schwefelsäure-Hydrat werden von 213 Theilen wasserfreiem oder 2130 Theilen wässrigem Ammoniak gesättigt.

Prüfung. Das schwefelsaure Ammoniak bildet farblose sechsseitige Säulen, welche keinen Geruch, einen bittern und scharfen salzigen Geschmack besitzen, sich in 2 Theilen kaltem, noch leichter in heissem Wasser, aber nicht in Weingeist auflösen. Die Lösung zeigt Spuren saurer Reaction. In warmer Luft verwittert das Salz etwas; in der Hitze schmilzt es und verflüchtigt sich vollständig, zersetzt sich aber dabei in schweflige Säure, Wasser, Ammoniak und Stickstoff (s. Ammonium chloratum). Es kann Chlorammonium und, wenn es mit nicht rectificirter Schwefelsäure dargestellt wurde, die bei Acidum sulphuricum angeführten Verunreinigungen enthalten.

Ammonium sulphuratum liquidum.

(Liquor ammonii sulphurati. Flüssiges Schwefelammonium. Schwefelwasserstoff-Ammoniak.)

Formel: $NH_4 + S + xHO$.

Bereitung. Man bediene sich hierzu desselben Apparates, der bei „Acidum hydrothionicum" empfohlen wurde. In das Entwicklungsgefäss *a* kommen 7 Theile verdünnte Schwefelsäure, in die Waschflasche *b* ein paar Unzen reines Wasser, in die Flasche *c* 4 Theile ätzender Ammoniakliquor von 0,960, und endlich, nachdem der Apparat so weit vorgerichtet ist, schütte man in die Säure 1 Theil Schwefeleisen. Die Gasentwicklung wird durch mässige Wärme befördert, und die

Flasche *c*, welche nur locker verschlossen seyn darf, durch Schnee, Eis oder kaltes Wasser abgekühlt. Wenn keine Gasblasen mehr erscheinen, lüftet man schnell die Stöpsel *d* und *e*, um ein Zurücksteigen zu verhüten, verschliesst die Flasche *c* und stellt sie einige Tage bei Seite. Haben sich nach dieser Zeit schwarze Flocken darin abgesetzt, so trennt man sie durch Dekantiren und Filtriren. Das fertige Präparat wiegt ungefähr $^1/_{10}$ mehr, als die angewandte Ammoniakflüssigkeit.

Gewöhnlich wird zur Darstellung des Schwefelammoniums vorgeschrieben, man solle in Ammoniakflüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff leiten, bis schwefelsaure Magnesia keine Trübung mehr darin erzeugt. Dieser Zeitpunkt tritt aber schon ein, wenn das Ammoniak erst zur Hälfte gesättigt ist, d. h. wenn die Flüssigkeit noch eine beträchtliche Menge freies Ammoniak enthält.

Vorgang. Der bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Schwefeleisen vorgehende chemische Process wurde schon bei „Acid. hydrothion." erklärt. Es bildet sich nämlich durch Zersetzung des Wassers: Eisenoxydul (was an die Schwefelsäure tritt) und Schwefelwasserstoff. Letzterer vereinigt sich geradezu mit dem Ammoniak zu Schwefelwasserstoff-Ammoniak, oder, indem er seinen Wasserstoff an das Ammoniak abtritt und Ammonium bildet, zu Schwefelammonium.

1 M.-G. HS und 1 M.-G. NH_3 bilden:
1 M.-G. $NH_3 + HS$ oder NH_4S.

Da nun 1 M.-G. HS aus 1 M.-G. Schwefeleisen entwickelt wird, so können auf 550 Theile des letztern 2130 Theile Ammoniakliquor von 0,960 genommen werden, oder auf 1 Th. 4 Th. Die das Ammoniak enthaltende Flasche muss abgekühlt werden, weil bei der Verdichtung des hineinstreichenden Gases viel Wärme frei auftritt. Das Waschen des Gases geschieht, damit die aus dem Entwicklungsgefäss etwa herübergerissenen Theile der Flüssigkeit nicht in das Ammoniak gelangen können. Demungeachtet tritt gewöhnlich der Fall ein, dass sich aus dem Präparate entweder schon während seiner Darstellung oder (häufiger) nach ruhigem Stehen einzelne schwarze Flocken abscheiden. Diese Flocken sind Schwefeleisen, und durch Dekantiren und Filtriren leicht zu entfernen. Was ihre Entstehung betrifft, so lässt sich nicht wohl annehmen, dass das Eisen mechanisch herübergeführt worden sey, denn dann müsste das Schwefelammonium auch Schwefelsäure enthalten, was aber, wenn das Gas gewaschen

wird, nicht der Fall ist. Die Ursache liegt vielmehr in der Bildung von etwas Eisenwasserstoffgas, welches mit dem Schwefelwasserstoffgase in das Ammoniak tritt und hier erst zerlegt wird. Das Eisenwasserstoffgas entsteht, wenn metallisches Eisen in verdünnter Schwefel- (oder Salz-)säure aufgelöst wird; es ist also am einfachsten, hier anzunehmen, dass das Schwefeleisen meistens von geringen Antheilen Eisens, welche kein volles M.-G. Schwefel enthalten, begleitet werde. Sowie nun das Eisenwasserstoffgas mit schon gebildetem Schwefelammonium zusammenkommt, zerlegen sich beide in Schwefeleisen, Ammoniak und Wasserstoffgas:

1 M.-G. FeH und 1 M.-G. NH_4S bilden:
1 M.-G. FeS, 1 M.-G. NH_3 und 2 M.-G. H.

Dass indessen das Eisenwasserstoffgas die Formel FeH habe, ist noch nicht auf experimentellem Wege erwiesen und bloss eine von mir auf Analogien gegründete Hypothese. Ich habe dieses Gases in dem Artikel „Acid. hydrothion." nicht gedacht, weil seine Anwesenheit sich dort durch keine Erscheinung zu erkennen giebt, denn 1) können Eisenwasserstoff und Schwefelwasserstoff unzersetzt nebeneinander bestehen, und 2) tritt ersteres Gas bei der Zerlegung eines guten Schwefeleisens doch immer nur in so geringer Menge auf, dass seine Anwesenheit in dem Schwefelwasserstoffwasser gleich Null zu betrachten ist.

Prüfung. Das frischbereitete flüssige Schwefelammonium ist farblos, riecht und schmeckt hepatisch und zugleich ammoniakalisch. An der Luft bildet es einen weissen Rauch und zerlegt sich durch Mitwirkung des Wasserdampfs derselben in Schwefelwasserstoff und wässriges Ammoniak, welche nun beide an ihrem eigenthümlichem Geruche zu erkennen sind. Durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zerlegt sich auch der entstandene Schwefelwasserstoff und bildet Wasser, der ausgeschiedene Schwefel hingegen fällt nicht nieder, sondern wird von dem übrigen Schwefelammonium aufgenommen, welches dadurch eine gelbe Farbe bekommt. (Ein kleiner Theil Schwefel geht aber durch das Entweichen eines Theils Schwefelammonium in die Luft verloren; bei der Zerlegung des letztern scheidet er sich in dem Ammoniak- und Wasserdunste als ein feiner Staub aus und giebt jenem dadurch das Ansehen eines weissen Rauchs.) Aus diesem Grunde fängt das Präparat bald nach seiner Darstellung an, sich gelb zu färben, wenn das Glas zuweilen geöffnet wird. Die Zer-

setzung kann bei nicht sorgfältiger Aufbewahrung so weit gehen, dass sich endlich Schwefel ausscheidet, und dann ist es als Reagens nicht mehr zu gebrauchen.

Amygdalinum.

(*Amygdalin.*)

Formel: $C_{40} H_{27} N O_{22}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge bitterer Mandeln wird gröblich gepulvert, in einem eisernen Kessel unter beständigem Umrühren so lange gelinde erwärmt, bis sich beim Drücken einer Probe zwischen den Fingern Oel zeigt, hierauf in einen vorher erwärmten härenen Sack gepackt und zwischen den gleichfalls erwärmten Platten einer starken Schrauben- oder besser hydraulischen Presse scharf ausgepresst. Nachdem das Oel abgelaufen, wird der in dem Sack befindliche Kuchen wieder so fein als möglich zerstossen, und das Pulver mit seinem dreifachen Gewichte Weingeist von 80% (0,840 spec. Gewicht) in einer kupfernen und verzinnten Destillirblase 6 Stunden lang so heiss digerirt, dass der Weingeist fast ununterbrochen gelinde siedet. Nachdem die Blase so weit abgekühlt ist, dass man die Hand aussen an den Boden legen kann, ohne sich zu verbrennen, leert man ihren Inhalt in einen dichten leinenen Spitzbeutel, spült die Blase mit dem bei der Digestion übergegangenen und wieder erwärmten Weingeist nach, presst die in dem Beutel rückständige Masse aus und digerirt dieselbe noch einmal in der Blase mit ebensoviel Weingeist wie das erste Mal. Beide Auszüge werden in die vorher gereinigte Blase zurückgegeben, 1 Stunde lang gelinde erwärmt, nach dem vollständigen Erkalten von dem am Boden befindlichen fetten Oele abgegossen und filtrirt. Neben dem ausgeschiedenen fetten Oele befindet sich auch schon ein Theil Amygdalin heraus krystallisirt, was durch Abfiltriren des Oeles und Pressen der im Filter gebliebenen Masse zwischen Papier gewonnen wird. Nachdem dieses so viel als möglich vom Oele befreite Amygdalin den filtrirten geistigen Auszügen wieder zugesetzt worden, zieht man von letzteren $^5/_6$ ihres Gewichts ab, filtrirt das rückständige Sechstel noch warm durch vorher mit Wasser genetztes Papier, verdunstet es in einer porcellanenen

Schale bei ganz gelinder Wärme bis zur Consistenz eines dünnen Sirups, und stellt dann die Schale mehrere Tage lang in die Kälte, im Sommer in den Keller. Wenn der Sirup zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt ist, mischt man dieselbe mit etwa ihrem halben Volum kaltem 80procentigem Weingeist, bringt sie auf ein Filtrum, wäscht noch mit etwas kaltem Weingeist nach, trägt dann den krystallinischen Brei in einen Glaskolben, übergiesst ihn mit ohngefähr seinem doppelten Volumen Weingeist von 80%, erhitzt zum Kochen, filtrirt, wo nöthig, noch heiss und lässt krystallisiren. Die Mutterlauge liefert durch Verdunsten noch Krystalle. Sämmtliche Krystalle werden auf Druckpapier ausgebreitet, an der Luft und zuletzt im Wasserbade getrocknet. Für den medicinischen Gebrauch besitzt es so die erforderliche Reinheit, enthält aber noch Spuren fetten Oeles, welche nur durch wiederholtes Behandeln mit Aether hinweggenommen werden können. Die Ausbeute an Amygdalin beträgt je nach der Qualität der bittern Mandeln 1—2 Proc.

Vorgang. Das Amygdalin befindet sich in den bittern Mandeln im freien Zustande, kann aber nicht durch Wasser gewonnen werden, weil dieses auch das in den Mandeln enthaltene Emulsin (eine eigenthümliche eiweissartige Substanz) auflöst, welches dann auf das Amygdalin zersetzend einwirken würde (siehe weiter unten). Der Weingeist dagegen löst das Amygdalin auf und das Emulsin nicht, und muss daher zur Darstellung des erstern angewandt werden. Durch das Pressen der gestossenen Mandeln vor der Extraction wird die grösste Menge des fetten Oeles, welches der Reinigung des Amygdalins nur hinderlich ist, entfernt. Die Mandeln und die Presse dürfen aber zu diesem Behufe nicht über den Kochpunkt des Wassers erhitzt werden, weil sich sonst leicht etwas Amygdalin zersetzt. Das Koliren der mit Weingeist digerirten Masse geschieht desshalb noch warm, weil man sonst einen Theil Amygdalin, welcher sich beim Erkalten ausscheidet, verlieren würde. Um den Rest des bei der Digestion aus den Mandeln gezogenen fetten Oeles bequem sammeln und trennen zu können, werden die vereinigten geistigen Auszüge einige Zeit gelinde erwärmt. Die Reinigung des zu einer krystallinischen Masse erstarrten Sirups mit kaltem Weingeist beruht auf der Schwerlöslichkeit des Amygdalins in kaltem Weingeist und auf der Leichtlöslichkeit der dasselbe begleitenden extraktiven und zuckerigen Substanzen in diesem Menstruum. Das

Umkrystallisiren geschieht hauptsächlich zur Entfernung des anhängenden fetten Oeles. Das Trocknen des Amygdalins im Wasserbade hat zum Zweck, etwa chemisch gebundenes Wasser zu entfernen. Es krystallisirt nämlich nach Liebig und Wöhler aus einer bei + 40° C. gesättigten wässrigen Auflösung in farblosen durchsichtigen Prismen, welche 6 M.-G. Wasser enthalten, aber dasselbe bei 100° C. verlieren; möglich also, dass einmal das Amygdalin aus wässerigem Weingeiste, gleichfalls mit Wasser chemisch verbunden, anschösse, was mir indessen noch nicht vorgekommen ist. Die Behandlung des krystallisirten Amygdalins mit Aether, zur Entziehung der letzten Spuren fetten Oeles, beruht auf der Unlöslichkeit des erstern in Aether. —

Das durch Auspressen u. s. w. gewonnene fette Oel beträgt ohngefähr $^1/_3$ vom Gewichte der Mandeln, und kann zu denselben Zwecken wie das der süssen Mandeln verwendet werden.

Prüfung. Das reine Amygdalin bildet wasserfreie, zarte, weisse, perlmutterglänzende Schuppen, welche in einem Platinlöffel erhitzt, keinen Rückstand hinterlassen dürfen. Sie sind geruchlos, schmecken schwach bitter, lösen sich leicht in Wasser, schwer in kaltem, aber leicht in heissem Weingeist. Ist die wässrige Lösung nicht klar, sondern milchig oder opalescirend, so hängt dem Amygdalin noch fettes Oel an, welches in Folge der häufigen Anwendung von Wärme bei der Darstellung des Präparats ranzig geworden ist; die letzten Spuren Oel sind aber nur durch Aether (worin das Amygdalin unlöslich) vollständig zu entfernen, und aus diesem Grunde besitzt das nicht mit Aether behandelte den Geruch nach ranzigem Oele. — Am bezeichnendsten für das Amygdalin ist das Verhalten seiner wässrigen Lösung zu Emulsin, einer in den bittern und süssen Mandeln enthaltenen eigenthümlichen eiweissartigen Materie, durch welche es, unter Aufnahme von 4 M.-G. Wasser, in 2 M.-G. Traubenzucker = $2\,C_{12}H_{12}O_{12}$, 1 M.-G. Benzoylwasserstoff oder Bittermandelöl = $C_{14}H_6O_2$ und 1 M.-G. Blausäure = $H + C_2N$ (welche beide zusammen das durch Destillation der bittern Mandeln mittelst Wasser erhaltene blausäurehaltige ätherische Oel darstellen) zerfällt.

$$C_{40}H_{27}NO_{22} + 4\,HO =$$
$$2\,C_{12}H_{12}O_{12} + C_{14}H_6O_2 + HC_2N.$$

Das Emulsin scheint hiebei als ein Ferment zu wirken, wenigstens ist die Art seiner Thätigkeit noch unbekannt. Die Blausäure präexistirt also in den bittern Mandeln nicht, son-

dern erzeugt sich erst unter Vermittlung des Wassers, welches, Emulsin und Amygdalin auflösend, die Reaction dieser beiden Körper aufeinander ins Leben ruft. Setzt man daher zu einer Emulsion von süssen Mandeln Amygdalin, so entwickelt sich sogleich der Geruch nach Blausäure, und 17 Gran Amygdalin bilden 1 Gran wasserfreie Blausäure, denn das M.-G. des Amygdalins = 5713 dividirt durch das M.-G. der Blausäure = 337 giebt 17 als Quotienten.

Amylum jodatum.

(Jodstärkmehl.)

Formel: $C_{12}H_{10}O_{10} + xJ$.

Bereitung. 24 Theile Stärkmehl rühre man mit 24 Th. kalten destillirten Wassers zu einem Brei an, setze eine Auflösung von 1 Theil Jod in 12 Th. Alkohol hinzu, bringe, nachdem alles gut vermischt ist, die Masse auf ein Filter, wasche so lange mit kaltem Wasser aus, bis die durchgelaufene Flüssigkeit nicht mehr gelblich, sondern farblos erscheint, trockne den schwarzblauen Inhalt des Filters zwischen Druckpapier ohne Anwendung von Wärme, und bewahre ihn in einem verschlossenen Glase auf.

Vorgang. Das Stärkmehl, ein in kaltem Wasser ganz unlöslicher Körper, vereinigt sich, unter Vermittlung des Wassers, mit dem Jod zu einer gleichfalls im Wasser unlöslichen Verbindung von schwarzblauer Farbe. Die vorgeschriebene Menge Jod wird beinahe vollständig aufgenommen, und was davon überschüssig vorhanden ist, durch Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt.

Prüfung. Das Jodstärkmehl ist ein schwarzblaues Pulver, ohne Geruch, von fadem, dem Stärkmehl ähnlichem, hintennach schwach jodartigem Geschmack. In Wasser vertheilt es sich wie das Stärkmehl, ohne etwas Lösliches abzugeben; erhitzt man das Gemenge zum Kochen, so bildet sich kein zusammenhängender Kleister, sondern eine schleimige Masse, zu gleicher Zeit entwickelt sich ein schwacher Geruch nach Jod, aber von der Verbindung lösen sich dennoch nur Spuren auf.

Anthrakokali simplex.

Bereitung. In einem eisernen Löffel schmelze man über Kohlenfeuer 7 Theile Kalihydrat, setze 5 Theile feingestossene Braunkohle hinzu, lasse das Ganze unter beständigem Durcharbeiten mit einem eisernen Spatel so lange über dem Feuer, bis kein Aufblähen mehr stattfindet, die Masse fast trocken erscheint und am Boden des Löffels zu glühen anfängt, worauf man sie in einen vorher erwärmten eisernen Mörser thut, schnell zerreibt und noch warm in ein bereitstehendes Glas schüttet, welches gut verschlossen wird.

Vorgang. Das Kalihydrat besitzt die Eigenschaft, im schmelzenden Zustande fein gepulverte Braunkohle grösstentheils aufzulösen; ächte Steinkohle wird hingegen nicht davon aufgenommen. Will man sich daher zur Darstellung des Präparats einer Kohlenart bedienen, über welche man im Zweifel ist, ob sie Braun- oder Steinkohle sey (was bei der grossen Aehnlichkeit, die äusserlich zwischen mancher Braun- und Steinkohle herrscht, leicht vorkommen kann), so mache man zuvor einen Schmelzversuch mit Aetzkali im Kleinen, aber ganz so, wie oben angegeben worden. Das Gemenge darf nämlich nicht eher vom Feuer genommen werden, bis es sich nicht mehr aufblähet und am Boden zu glühen beginnt, widrigenfalls auch mit der Braunkohle kein brauchbares Präparat erzielt werden würde. Löst es sich, nachdem es zerrieben und erkaltet ist, in kaltem Wasser mit schwarzbrauner Farbe grösstentheils auf, so ist die dazu angewandte Kohle Braunkohle und dem Zwecke entsprechend. Das Kali vereinigt sich hier mit den bituminösen Theilen der Braunkohle zu einer Art von humussaurem Kali, welches vom Wasser leicht aufgenommen wird, während Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kieselerde und Kohle zurückbleiben. Die Auflösung enthält aber, ausser dem humussauren Kali, vermöge des im Ueberschuss vorhandenen Kalis auch noch die in der Braunkohle befindliche Thonerde, Schwefelsäure, Phosphorsäure, einen Theil der Kieselerde, und, wenn (wie gewöhnlich) in der Braunkohle Schwefeleisen zugegen ist, auch etwas Schwefelkalium.

Prüfung. Das einfache Anthrakokali ist ein sammtschwarzes, abfärbendes, bituminös (kreosotartig) riechendes Pulver, zieht an der Luft Feuchtigkeit an, reagirt stark alkalisch und schmeckt zugleich laugenhaft und russartig. In Wasser löst es sich mit

schwarzbrauner Farbe wenigstens zu $^1/_5$ seines Gewichts auf; der unlösliche Rückstand darf also 20 Proc. nicht übersteigen. Die wässrige Lösung entbindet, mit Salzsäure übersättigt, einen starken bituminösen Geruch, und lässt die Humussäure in braunen Flocken fallen.

Anthrakokali sulphuratum.

Bereitung. Ebenso wie beim vorigen, nur mit dem Unterschiede, dass den 5 Theilen gepulverter Braunkohle zuvor 1 Th. gepulverter Schwefel hinzugemischt wird. Wegen des hierbei stattfindenden stärkern Aufblähens der Masse muss das Pulver in kleinen Portionen zugesetzt werden.

Vorgang. Wie dort; der freizugesetzte Schwefel veranlasst aber noch die Bildung einer gewissen Menge einfachen Schwefelkaliums = KS, indem der Sauerstoff des dazu nöthigen Kalis, sich mit Kohlenstoff vereinigend, als Kohlenoxydgas entweicht.

Prüfung. Es ist dem vorigen Präparate sehr ähnlich, riecht und schmeckt aber zugleich hepatisch und entwickelt beim Uebergiessen mit Salzsäure auch Schwefelwasserstoffgas.

Argentum purum.

(Reines Silber.)

Formel: Ag.

Bereitung. a) *Mittelst Eisen.* 3 Theile reine Salpetersäure von 1,41 spec. Gewicht verdünne man in einem gläsernen Kolben mit $1^1/_2$ Theilen destillirten Wassers, bringe 2 Theile (durch Zerschneiden oder Schmelzen und Ausgiessen in Wasser) zerkleinertes käufliches Silber (alte Münzen u. s. w.) hinzu, unterstütze die Einwirkung der Säure auf das Metall durch gelindes Erwärmen im Sandbade, verdünne, nach erfolgter Auflösung, das Ganze noch mit 3 Theilen reinen Wassers, und lasse die Solution, wenn sie trübe seyn sollte, in einem gläsernen Cylinder so lange ruhig stehen, bis sie sich vollständig abgesetzt hat. Jetzt dekantire man das Klare, filtrire das Uebrige hinzu, giesse die klare Flüssigkeit in eine Auflösung von $1^1/_8$ Theilen

Kochsalz in 5 Theilen Wasser, wasche das niedergeschlagene Chlorsilber durch grössern Zusatz von Wasser, Absetzenlassen, Dekantiren und zuletzt auf dem Filter so lange aus, bis das Waschwasser keine Spur einer Reaction auf Salzsäure mehr zeigt (was durch salpetersaures Silber erkannt wird), und trockne es in gelinder Wärme aus. 10 Theile dieses Chlorsilbers übergiesse man in einem gläsernen Kolben mit 10 Theilen Wasser, setze 2 Theile metallisches Eisen (am besten in der Form von feinen Feilspänen) und 1 Theil Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht hinzu, lasse das Ganze unter fleissigem Umschütteln einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, setze am folgenden Tage noch 2 Theile Salzsäure hinzu, digerire nun im Sandbade einige Stunden hindurch oder so lange, als noch ein Aufblähen der Masse und eine Gasentwicklung zu bemerken ist, bringe alles aufs Filtrum, setze, nachdem die grüne Flüssigkeit so vollständig als möglich abgetropft ist, den Trichter auf ein anderes Gefäss, wasche anfangs mit $^1/_5$ Salzsäure haltigem und, wenn das Ablaufende durch viel Wasser nicht die geringste Trübung mehr erleidet, mit reinem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr auf Salzsäure reagirt, trockne das im Filter befindliche metallische Silber und setze es eine Viertelstunde lang einer mässigen Rothglühhitze in einem porcellanenen Schmelztiegel aus.

b) *Mittelst Kohle.* Noch bequemer und vortheilhafter als das Eisen ist die Kohle zur Reduction des Chlorsilbers. Zu diesem Behufe reibe man 2 Theile Chlorsilber und 1 Theil frischausgeglühete und höchst feingepulverte Holzkohle innig zusammen, drücke das Gemenge in einen Graphittiegel, bedecke denselben mit einem Ziegelstein, erhitze ihn zwischen Kohlen zum Glühen und setze, wenn sich über dem Tiegel kein Geruch nach Salzsäure mehr wahrnehmen lässt, das Glühen noch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde fort. Nach dem Erkalten reinige man die Aussenseite des Tiegels von anhängender Asche, stürze denselben auf einem Blatte Papier um und bewahre das herausgefallene lockere Pulver zur gelegentlichen Ausziehung mit Salpetersäure auf.

Soll das mittelst Kohle reducirte Silber nicht zu Auflösungen und Salzen, sondern zu andern Zwecken (Geräthschaften etc.), wo man es in compakten Massen bedarf, verwendet werden, so setze man den Tiegel mit dem Gemenge zuletzt noch offen dem Feuer eines Gebläses, z. B. einer Schmiedeesse aus.

4 Theile Chlorsilber liefern, auf die eine oder andere Weise reducirt, 3 Theile Silber.

c) *Mittelst Eisenvitriol.* In der Form eines höchst zarten Staubes gewinnt man das Silber, wenn man 1 Theil trocknes salpetersaures Silberoxyd in 20 Theilen destillirten Wassers auflöst, und dazu eine Auflösung von 4 Theilen Eisenvitriol in 16 Theilen Wasser mischt. Der entstandene Niederschlag wird nach dem Absetzen auf ein Filter genommen, ausgewaschen und getrocknet.

Vorgang. a) Wird Silber in mässig verdünnte Salpetersäure gebracht, so erfolgt schon in der Kälte eine lebhafte Einwirkung, es entwickeln sich braungelbe Dämpfe, das Metall verschwindet immer mehr und, wenn etwas Wärme angewandt wird, ziemlich schnell und vollständig. Damit das Silber sich mit der Säure verbinden kann, muss es zuvor in Oxyd verwandelt seyn, und diess geschieht auf Kosten eines Theils Säure, welche, in Stickoxyd und Sauerstoff zerfallend, 3 M.-G. Silber oxydirt, die sich dann mit 3 M.-G. Salpetersäure verbinden, während das Stickoxyd entweicht, aber, sowie es mit der Luft in Berührung kommt, wiederum 2 M.-G. Sauerstoff anzieht und als Untersalpetersäure in braungelben Dämpfen auftritt.

3 M.-G. Ag und 4 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. $AgO + NO_5$ und 1 M.-G. NO_2, und letzteres mit
2 M.-G. O : 1 M.-G. NO_4.

Die Salpetersäure von 1,41 spec. Gewicht enthält 54 Proc. wasserfreie Säure; 4050 Theile Silber bedürfen 2700 Theile wasserfreie, mithin 5000 Theile 54procentige Säure. Es muss aber etwas mehr Säure genommen werden, weil während des Auflösens auch ein Theil derselben unzersetzt entweicht. Etwa vorhandenes Gold bleibt als Metall, gewöhnlich in schwärzlichen Flocken, Zinn und Antimon als weisse Oxyde zurück; Blei, Kupfer lösen sich mit auf. Jene trennt man durch Absetzenlassen und Filtriren, die beiden letztern aber dadurch vom Silber, dass man eine Auflösung von Chlornatrium hinzufügt, welche nur das Silber niederschlägt:

1 M.-G. $AgO + NO_5$ und 1 M.-G. NaCl bilden:
1 M.-G. AgCl und 1 M.-G. $NaO + NO_5$.

1350 Theile aufgelöstes Silber erfordern also 731 Th. Chlornatrium, oder 2 Theile des erstern etwas über 1 Theil des letztern. Blei und Kupfer werden durch Auswaschen entfernt; das

Blei bildet zwar mit Chlor eine in Wasser etwas schwerlösliche Verbindung, bei dem befolgten Verhältniss von Kochsalz kann sich aber, wenn der Bleigehalt nicht zu gross ist, nicht viel Chlorblei bilden, und in jedem Falle wird es durch anhaltendes Waschen vollständig hinweggenommen. Des Brunnenwassers darf man sich aber nicht bedienen, weil sich dann unlösliches schwefelsaures Blei bilden, und das Chlorsilber damit verunreinigt werden würde. Die Zerlegung des Chlorsilbers durch metallisches Eisen gründet sich auf die electropositivere Beschaffenheit des letztern; es bildet sich Eisenchlorür und metallisches Silber:

1 M.-G. AgCl und 1 M.-G. Fe bilden:
1 M.-G. FeCl und 1 M.-G. Ag.

1793 Theile Chlorsilber bedürfen also 350 Eisen, oder 5 Th. des erstern: beinahe 1 Th. des letztern; es muss aber 1 Theil Eisen, d. h. ein kleiner Ueberschuss, genommen werden, damit man gewiss ist, dass sich alles Chlorsilber zerlegt, und weil gleich Anfangs etwas Salzsäure hinzukommt, die auch ein wenig Eisen in Anspruch nimmt. Die Zerlegung des Chlorsilbers erfolgt zwar ebenso vollständig, wenn keine Salzsäure, sondern bloss Wasser und Eisen zugegen sind, und ebenfalls unter Entwicklung von Wärme (die bei grössern Mengen bis zum Kochen der Masse steigen kann), allein dann erzeugt sich (durch den Einfluss der Luft) leicht etwas freies Eisenoxyd, indem ein Theil Eisenchlorür sein Chlor an einen andern Theil Chlorür abgiebt und dieses in Chlorid verwandelt. Der abermalige Zusatz von Salzsäure, nach erfolgter Zersetzung des Chlorsilbers, soll die Sicherheit verschaffen, dass keine Spur Eisen, sey es als Oxyd oder Metall, dem reducirten Silber beigemengt bleibt. Bei alledem ist es jedoch nicht zu verhindern, dass von der sauren Eisenchlorürlauge eine ganz geringe Menge Chlorsilber aufgelöst wird, und der Reduction widersteht. Sie geht natürlich beim Filtriren grösstentheils gleich Anfangs mit durch; würde man aber unmittelbar darauf mit reinem Wasser auswaschen, so schlüge sich aus der in dem Metall noch hängenden Lauge Chlorsilber nieder (die Eisensolution lässt nämlich das Chlorsilber beim Verdünnen mit Wasser wieder fallen), und bliebe dem Metall beigemengt. Um diess zu vermeiden, ist vorgeschrieben, zuerst mit Salzsäure-haltigem Wasser zu waschen, bis in dem Filtrat durch Wasser keine Trübung mehr entsteht. Endlich das Ausglühen des Silbers hat zum Zweck, den vom Eisen anhängenden

Kohlenstoff zu verbrennen. — Die erste, vom reducirten Silber abfiltrirte grüne Flüssigkeit kann, nachdem sie mit viel Wasser verdünnt und filtrirt ist, auf kohlensaures Eisenoxydul benutzt werden.

b) Die Reduction des Chlorsilbers durch Kohle erfolgt nicht durch den Kohlenstoff, sondern durch den Wasserstoff der letztern, wodurch Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) entsteht, welche gasförmig entweicht.

1 M.-G. AgCl und 1 M.-G. H bilden:
1 M.-G. Ag und 1 M.-G. HCl.

1793 Theile Chlorsilber erfordern also 12,5 Theile Wasserstoff. Die ausgeglühete Holzkohle enthält etwa 1,4 Proc. chemischgebundenen Wasserstoff, oder 892 Theile Kohle enthalten 12,5 Theile Wasserstoff, folglich reicht auf 2 Theile Chlorsilber 1 Theil Kohle vollkommen aus. Die Reduction erfolgt in der Regel (wenn die Kohle aufs feinste gepulvert war und die Mengung sehr innig geschah) ganz vollständig; sollte noch etwas Chlorsilber unzersetzt geblieben seyn, so geht diess keineswegs verloren, denn wenn man die pulverige Masse mit Salpetersäure behandelt, so bleibt das unzersetzte Chlorsilber der rückständigen Kohle beigemengt, und wird bei späterer Wiederbenutzung der letztern zur Reduction zerlegt. Bringt man aber den Tiegel mit der pulverigen Masse vor ein Gebläsefeuer, so reducirt sich jedenfalls das etwa darin noch vorhandene Chlorsilber während der Verbrennung des Kohlenpulvers vollständig.

c) Die Darstellung des Silberstaubes aus salpetersaurem Silber mittelst Eisenvitriol gründet sich auf das Bestreben des letztern, mehr Sauerstoff aufzunehmen, wodurch metallisches Silber, salpetersaures Eisenoxyd und schwefelsaures Eisenoxyd gebildet werden:

3 M.-G. $AgO + NO_5$ und 6 M.-G. $FeO + SO_3 + 7HO$ bilden:
3 M.-G. Ag, 2 M.-G. $Fe_2O_3 + 3SO_3$, 1 M.-G. $Fe_2O_3 + 3NO_5$ und 42 M.-G. HO.

6375 Theile salpetersaures Silber bedürfen also 10428 Th. Eisenvitriol; es erweist sich aber in praxi ein bedeutender Ueberschuss des letztern als nothwendig (er wirkt gleichsam durch seine Masse), und dennoch wird nicht alles Silber niedergeschlagen, sondern es bleibt, wie ich gefunden habe, etwa $^1/_{34}$ davon aufgelöst. Die Ursache hiervon, nämlich dass ein kleiner Theil Silber nicht gefällt wird, liegt in einer der beiden (oder in den beiden) folgenden Thatsachen: 1) schwefelsaures Silber-

oxyd wird vom schwefelsauren Eisenoxydul nicht zersetzt, und 2) schwefelsaures Eisenoxyd löst metallisches Silber auf, indem es sich selbst wieder in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt, nach der Formel:

$$1 \text{ M.-G. } Fe_2O_3 + 3\,SO_3 \text{ u. } 1 \text{ M.-G. } Ag = 2 \text{ M.-G. } FeO + SO_3 \text{ und } 1 \text{ M.-G. } AgO + SO_3.$$

Die Fähigkeit des schwefelsauren Eisenoxyds, metallisches Silber aufzulösen, zeigt sich aber erst in der Kochhitze und in concentrirterer Lösung auf eine bemerkenswerthe Weise; es ist daher wohl richtiger, die Ursache des Aufgelöstbleibens von etwas Silber so zu erklären, dass beim Zusammenkommen von salpetersaurem Silber und Eisenvitriol ein kleiner Theil Silberoxyd der Reduction entgeht und seine Säure mit der Schwefelsäure vertauscht. Das entstandene schwefelsaure Silberoxyd wird nun, wie oben angegeben, nicht weiter verändert, und muss, zur Wiedergewinnung des Silbers, mit Kochsalz oder Salzsäure niedergeschlagen werden.

Prüfung. Das durch Präcipitation gewonnene Silber besitzt eine grauweisse Farbe, nimmt aber durch Drücken oder Reiben den dem polirten Metall eigenen weissen Glanz an. In reiner Salpetersäure muss es sich vollständig und farblos auflösen; etwa vorhandenes Chlorsilber bleibt zurück, und wird an seiner Auflöslichkeit in Aetzammoniak erkannt. Wird die Lösung mit überschüssiger reiner Salzsäure versetzt, und das niedergefallene Chlorsilber abfiltrirt, so darf die Flüssigkeit beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Damit aber diese Probe zu keiner Täuschung veranlasse, ist es nöthig, dass die Salzsäure in nicht zu grossem Ueberschusse angewendet werde, weil sonst Spuren von Chlorsilber aufgelöst bleiben. Besitzt die Auflösung eine grünliche Farbe, so ist Kupferoxyd, besitzt sie eine gelbliche, so ist Eisenoxyd vorhanden; Ammoniak im Ueberschusse erzeugt dann eine blaue Färbung oder einen braunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Entsteht in der mit viel Wasser verdünnten Lösung durch schwefelsaures Natron ein feiner weisser Niederschlag, so ist Blei zugegen; es muss *desshalb* viel Wasser hinzugesetzt werden, weil sonst neben dem schwefelsauren Bleioxyd auch schwerlösliches schwefelsaures Silberoxyd niederfallen würde.

Argentum oxydatum aceticum.

(Essigsaures Silberoxyd.)

Formel: $AgO + C_4H_3O_3 = AgO + \bar{A}$.

Bereitung. 3 Theile reines salpetersaures Silberoxyd werden in 9 Theilen destillirten Wassers aufgelöst, dazu eine Auflösung von 2 Theilen reinem essigsaurem Kali in 9 Theilen destillirten Wassers gemischt, die dadurch entstandene weisse breiartige Masse, unter möglichster Abhaltung des Lichtes in einen Trichter gebracht, dessen Abflussröhre mit einem Glasstöpsel lose verschlossen ist, mit 50 Theilen destillirten Wassers nachgewaschen, hierauf auf einen porcellanen Teller dünn ausgebreitet, und, ebenfalls vor dem Lichte geschützt, bei gewöhnlicher Temperatur ausgetrocknet. — Das Präparat wird etwas über 2 Theile wiegen.

Statt des essigsauren Kalis kann man sich auch des krystallisirten essigsauren Natrons, von dem man aber fast 3 Theile bedarf, bedienen.

Vorgang. Kommen salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Kali im aufgelösten Zustande zusammen, so erfolgt ein Austausch der Säuren, es bildet sich schwerlösliches essigsaures Silberoxyd und leichtlösliches salpetersaures Kali.

1 M.-G. $AgO + NO_5$ und 1 M.-G. $KO + \bar{A}$ bilden:

1 M.-G. $AgO + \bar{A}$ und 1 M.-G. $KO + NO_5$.

Oder: 2125 Theile Silbersalpeter bedürfen 1228 Theile essigsaures Kali; es ist aber besser, von letzterm einen kleinen Ueberschuss zu nehmen, damit die Zerlegung auch vollständig stattfindet. Das überschüssig zugesetzte essigsaure sowie das neuentstandene salpetersaure Kali werden durch Auswaschen entfernt; hiebei ist aber zu berücksichtigen, dass gleichzeitig auch etwas essigsaures Silberoxyd aufgelöst und weggewaschen wird, daher das Auswaschen nicht zu lange fortgesetzt werden darf. Wegen dieses unvermeidlichen Verlustes an essigsaurem Silber fällt die Ausbeute, welche theoretisch dem Gewichte des angewandten Silbersalpeters fast gleich kommen sollte, etwas geringer aus. Beim Auswaschen muss man sich keines Papierfilters bedienen, weil dieses das ihm zunächst liegende (feuchte) Silbersalz zersetzt und grau macht, indem Essigsäure entweicht und das freigewordene Silberoxyd in Sauerstoff und Metall zerfällt.

Aus gleicher Ursache erweist sich die möglichste Abhaltung des Tageslichtes, sowie einer höhern Temperatur beim Trocknen als nothwendig. Auch schon die Luft allein, insofern sie selten von Schwefelwasserstoffdünsten ganz frei ist, kann dem Salze eine graue Färbung (von gebildetem Schwefelsilber) ertheilen.

Der Process bei Anwendung des essigsauren Natrons ist ganz derselbe. 2125 Theile Silbersalpeter erfordern 1701 Th. krystallisirtes essigsaures Natron $= NaO + \overline{A} + 6$ Aq.

Das in den Waschwässern enthaltene essigsaure Silber wird mit Kochsalz gefällt, und der Niederschlag (Chlorsilber) zur gelegentlichen Reduction (s. Argent. pur.) aufgehoben.

Prüfung. Das essigsaure Silberoxyd ist ein weisses krystallinisches Pulver, von schwachem Geruch nach Essigsäure und eckelhaftem metallischem Geschmack. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 100 Theilen Wasser, leichter in heissem Wasser; aus der heissgesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in zarten, weissen, perlmutterglänzenden Nadeln. Von Weingeist wird es auch in geringer Menge aufgenommen. Die Lösungen reagiren neutral. Am Lichte nimmt es eine grauviolette Farbe an (s. oben), und hinterlässt dann beim Auflösen einen grauen, nur in Salpetersäure löslichen Rückstand. In der Hitze schmilzt das Salz, entwickelt Essigsäure, färbt sich durch Zersetzung eines Theils Essigsäure schwarz, hierauf verbrennt die Kohle und reines metallisches Silber bleibt im Rückstande. War das zu seiner Bereitung angewandte essigsaure Salz nicht frei von schwefelsauren Salzen oder Chlormetallen, so kann schwefelsaures Silberoxyd oder Chlorsilber zugegen seyn. Im ersten Falle giebt die wässrige Lösung mit salpetersaurem Baryt einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Im zweiten Falle löst es sich nicht vollständig in heissem Wasser, sondern hinterlässt einen weissen, am Lichte violett werdenden Rückstand, der nicht in Salpetersäure, wohl aber in Aetzammoniak löslich ist. Hatte man das Auswaschen nicht lange genug fortgesetzt, so hängt dem Präparate noch salpetersaures Kali an, welches durch Niederschlagen des Silbers mit Salzsäure, Filtriren und Abdampfen des Filtrats zur Trockne, an dem salzigen Rückstande erkannt wird.

Argentum oxydatum nitricum.

(Argentum nitricum crystallisatum, Lapis infernalis. Salpetersaures Silberoxyd, Höllenstein.)

Formel: $AgO + NO_5$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reines Silber wird auf die bei „Argent. pur." angegebene Weise in reiner Salpetersäure aufgelöst,*) und die klare Auflösung in einer porcellanenen Schale, anfangs über freiem Feuer, zuletzt aber, wenn sie dick wird, im Sandbade unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe bis zur Trockne abgedampft. Die Arbeit muss wegen des Entweichens salpetersaurer Dämpfe unter einem gut ziehenden Schornsteine vorgenommen werden.

Will man das krystallisirte Salz haben, so löse man die trockne Salzmasse wieder in ihrem gleichen Gewichte destillirten Wassers auf, lasse recht langsam so weit im Sandbade verdunsten, bis etwa noch die Hälfte des Wassers zurück ist, stelle einige Tage in die Kälte, giesse die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen und verdunste sie abermals recht langsam. Die Krystalle werden nicht auf Papier gebracht, sondern in demselben Gefäss, worin sie angeschossen sind, getrocknet, und in einem gegen das Licht geschützten Gefässe aufbewahrt.

Soll dagegen das Salz in Stangen geformt werden, so schmelze man es in Portionen von einer bis mehreren Unzen (je nach der Grösse der Form) unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe in einer porcellanenen Schale über einer Weingeistlampe, und giesse die flüssige Masse in eine blanke eiserne, vorher etwas erwärmte Form aus. Die Stangen werden, sobald sie erstarrt sind, herausgenommen und die Kanäle der Form, wenn es nöthig seyn sollte, vor jedem der folgenden Güsse mit etwas trocknem Druckpapier ausgewischt. — 8 Theile reines Silber liefern 12 Th. salpetersaures Silberoxyd.

Das sogenannte Kapellensilber, welches meistens ganz geringe Mengen Kupfer und auch Spuren von Gold enthält, lässt sich recht gut zur Darstellung dieses Präparats anwenden, wenn man die

*) Wendet man das durch Reduction des Chlorsilbers mit Kohle erhaltene Pulver an, so hat man sich zu erinnern, dass aus 4 Theilen Chlorsilber 3 Theile metallisches Silber entstanden sind. Da sich das Silber in diesem Pulver in höchst fein zertheiltem Zustande befindet, so muss man es, um eine zu heftige Einwirkung zu verhüten, nach und nach in die Säure schütten.

zuerst erhaltenen Krystalle mit etwas kaltem Wasser abwäscht und die letzte Mutterlauge, worin nun alles Kupfer befindlich ist, zur Reinigung (auf die bei „Argent. pur.“ beschriebene Weise) bewahrt. Das Gold bleibt sogleich beim Auflösen eines solchen Silbers, gewöhnlich in Form schwärzlicher Flocken zurück. — Andere Arten Silbers, z. B. Münzen, Geräthschaften, welche viel Kupfer enthalten, müssen immer erst einer Reinigung (s. Argent. pur.) unterworfen werden, widrigenfalls der Silbersalpeter kupferhaltig wird. Das anhaltende Schmelzen eines kupferhaltigen Höllensteins, um das Kupfer zu entfernen, liefert nur ein unvollständiges (mit Verlust an Silber verbundenes) Resultat.

Vorgang. Bei der Auflösung des reinen Silbers in Salpetersäure haben wir wieder denselben Process, welcher bereits bei „Argent. pur.“ erklärt wurde. Die Auflösung, welche nöthigenfalls durch Absetzenlassen und Filtriren des Satzes *) geklärt werden muss, wird desshalb sogleich zur Trockne abgeraucht und dann erst wieder aufgelöst und krystallisirt, damit den Krystallen keine freie Säure anhängen bleibt. Organische Stoffe müssen, wie bei allen Silbersalzen, auch hier möglichst vermieden werden, weil sonst leicht eine Reduction und Graufärbung eintritt, daher die Krystalle nicht auf Papier zu trocknen sind. Zum Schmelzen des Salzes bedient man sich am besten einer porcellanenen Schale; das Ausstreichen der Form mit Oel ist unnöthig und unzweckmässig, denn die Stangen lassen sich aus den trocknen und blanken Kanälen ebenso leicht herausnehmen, und das Oel ist gerade die nächste Ursache, dass der Höllenstein grau wird. Sobald sich das Salz in vollkommenem Fluss befindet, muss es sogleich ausgegossen werden, denn hält man es länger flüssig, so entweicht etwas Salpetersäure, das dadurch freigewordene Silberoxyd reducirt sich und bildet eine graue glänzende Haut, welche das weisse Aussehen der Stangen leicht beeinträchtigen kann. Hat sich eine solche graue Haut (die grösstentheils in der Schale hängen bleibt) erzeugt, so setze man der folgenden Portion Salz vor dem Schmelzen ein paar Tropfen reine Salpetersäure hinzu.

Die mehrseitig in Vorschlag gebrachte Reinigung des salpetersauren Silbers vom Kupfer durch anhaltendes Schmelzen

*) Der schwarze Satz von dem mittelst Kohle erhaltenen Silber wird getrocknet und zur Reduction einer neuen Quantität Chlorsilbers benutzt, weil er möglicherweise noch geringe Antheile Chlorsilber enthalten könnte (s. Argent. purum).

gründet sich auf die leichtere Zersetzbarkeit des salpetersauren Kupferoxydes; es entweichen dabei braungelbe Dämpfe, indem die freigewordene Salpetersäure, wegen Mangels an Wasser, in Untersalpetersäure = NO_4 und Sauerstoff = O zerfällt. Allein zu gleicher Zeit erleidet auch das Silbersalz eine theilweise Zerlegung in Salpetersäure, Sauerstoff und metallisches Silber, welche um so grösser seyn wird, je bedeutender der Kupfergehalt ist, d. h. je länger geschmolzen werden muss. Löst man also nach vollständiger Zersetzung des Kupfersalzes die Masse in Wasser auf, so erhält man zwar eine kupferfreie Solution, aber der (schwarze) Rückstand ist silberhaltiges Kupferoxyd. Ganz unzulässig ist diess Verfahren, wenn man sich, wie auch empfohlen worden, eines eisernen Löffels zum Schmelzen bedient, denn hiedurch zersetzt sich das Silbersalz noch schneller und der Löffel bedeckt sich inwendig mit einer dicken Kruste metallischen Silbers.

Prüfung. Das reine salpetersaure Silberoxyd krystallisirt in farblosen 4- und 6seitigen Tafeln, welche an der Luft keine Feuchtigkeit anziehen, geruchlos sind und einen bittern, scharfen metallischen Geschmack besitzen. Es löst sich in seinem gleichen Gewichte kaltem Wasser, noch leichter in heissem, auch in Alkohol; die Auflösungen dürfen das Lackmuspapier nicht röthen. Der Höllenstein unterscheidet sich von den Krystallen nur in der Form, ist ganz weiss und zeigt auf dem Bruche ein sternförmigstrahliges Gefüge. Beide werden am Lichte nach und nach (am Sonnenlichte sogleich) aus denselben Ursachen, die bei Argentum aceticum angeführt sind, grau. Durch anhaltendes Erhitzen erleidet das Salz eine vollständige Zerlegung; die Salpetersäure entweicht (in braungelben Dämpfen, indem sie sich wegen Mangel an Wasser, in NO_4 und O zersetzt) nebst dem Sauerstoff des Silberoxydes, und reines Silber bleibt zurück. Besitzt der Höllenstein gleich nach seiner Bereitung eine silbergraue Farbe, so war durch zu langes Schmelzen ein Theil Silber reducirt. Ist er gelblich, so rührt diess vom Eisenoxyd her, welches entweder dadurch hineinkam, dass das Silber eisenhaltig, oder dass die Form nicht blank gehalten war. Beim Auflösen bleibt das Eisenoxyd zurück. Eine grünliche Farbe deutet auf einen Gehalt von salpetersaurem Kupferoxyd; wird ein solcher Höllenstein in Aetzammoniak aufgelöst, so erhält man eine dunkelblaue Flüssigkeit, durch Bildung von salpetersaurem Kupferoxyd-

Ammoniak. Eine schwarze Farbe beweist die *Einmengung* von Kupferoxyd, welches während des Schmelzens seine Säure verloren hatte, und beim Auflösen in Wasser zurückbleibt. — Verfälscht wird der Höllenstein mit mehrern salpetersauren Salzen, welche farblos sind und die Fähigkeit haben, sich damit zusammenschmelzen und in Stangen giessen zu lassen. Dahin gehört namentlich das salpetersaure Kali, welches leicht dadurch nachzuweisen ist, dass das Silber mit Salzsäure herausgefällt und die überstehende Flüssigkeit zur Trockne gebracht wird; es bleibt dann der Salpeter im Rückstande. Ebenso erkennt man das salpetersaure Blei, oder noch leichter in der mit viel Wasser verdünnten Lösung des Höllensteins direkt durch schwefelsaures Natron (siehe Argent. pur.). Auch salpetersaures Natron ist mir einmal im Höllenstein vorgekommen; es macht, dass die Stangen an der Luft feucht werden, wird übrigens wie das Kalisalz nachgewiesen. Wenn man den Höllenstein mit Salzsäure zersetzt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, den etwaigen Rückstand in Wasser auflöst, und oxalsaures Ammoniak hinzufügt, so entsteht bei Gegenwart von Kalk eine Trübung. Chlorsilber, welches gleichfalls schon im käuflichen Höllensteine vorgekommen, bleibt beim Auflösen in Wasser zurück, und ist an seiner leichten Löslichkeit in Ammoniak kenntlich.

Argentum oxydatum sulphuricum.

(Schwefelsaures Silberoxyd.)

Formel: $AgO + SO_3$.

Bereitung. 3 Theile reines salpetersaures Silberoxyd werden in 9 Theilen destillirten Wassers aufgelöst, dazu eine Auflösung von 3 Theilen reinen krystallisirten schwefelsauren Natrons in 12 Theilen destillirten Wassers gemischt, und übrigens wie bei „Argent. acet." verfahren. — Die Ausbeute beträgt etwas über 2 Theile.

Vorgang. Wie bei Argent. acet.; es entstehen schwefelsaures Silberoxyd und salpetersaures Natron.

1 M.-G. $AgO + NO_5$ u. 1 M.-G. $NaO + SO_3 + 10\,HO$ bilden:
1 M.-G. $AgO + SO_3$, 1 M.-G. $NaO + NO_5$ u. 10 M.-G. HO.

Auf 2125 Theile Silbersalpeter kommen also 2013 Theile oder fast ebensoviel Glaubersalz.

Das beim Auswaschen verloren gehende schwefelsaure Silberoxyd wird in Chlorsilber verwandelt, und dieses auf reines Silber benutzt.

Prüfung. Das schwefelsaure Silberoxyd bildet ein weisses krystallinisches, geruchloses Pulver von eckelhaftem Metallgeschmack. 200 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Th. Salz auf, die Lösung reagirt neutral; von kochendem bedarf es kaum 100 Theile, und krystallisirt dann beim Erkalten in rhombischen Pyramiden. Weingeist löst nichts davon auf. Am Lichte nimmt es nach und nach eine graue Farbe an, indem ein Theil Silberoxyd reducirt wird. In der Hitze schmilzt das Salz und zerlegt sich, Sauerstoff und Schwefelsäure entweichen und metallisches Silber bleibt zurück. Die Prüfung auf Chlorsilber und salpetersaures Natron geschieht wie bei Argent. acet. angegeben wurde.

Asparaginum.

(Althaeinum. Asparagin, Asparamid, Althäin.)

Formel: $C_8H_8N_2O_6 + 2HO$.

Bereitung. Aus der Eibischwurzel. Eine beliebige Menge dieser Wurzel wird zerschnitten in einem irdenen Hafen mit ihrem vierfachen Gewichte destillirten Wassers 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur macerirt, die schleimige Flüssigkeit durch einen wollenen Spitzbeutel geseihet, die rückständige Wurzel noch einmal mit kaltem Wasser behandelt, kolirt und mässig gepresst. Die vereinigten Auszüge werden in einem kupfernen Kessel bis zur Hälfte eingedampft, durch Absetzenlassen und Koliren gereinigt und dann bei gelinder Wärme, zuletzt in einer porcellanenen Schale im Wasserbade, zur Consistenz eines dicken Sirups gebracht. Das jetzt ohngefähr den dritten Theil vom Gewicht der Wurzel wiegende Extract setzt nach mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte eine ziemlich starke Salzkruste ab, welche von dem flüssigen Theile befreiet, mit etwas kaltem Wasser abgewaschen, und durch Auflösen in ihrer dreifachen Menge heissen Wassers, Filtriren und Krystallisiren gereinigt wird. Lässt man das Extract abermals mehrere Wochen hindurch an einem kühlen Orte (im Keller) stehen, so bildet sich noch eine geringe Salzkruste, welche man wie angegeben

reinigt. 130 Theile Eibischwurzeln liefern ohngefähr 1 Theil reines Asparagin.

Das Ausziehen der Wurzel mit Wasser darf nicht in der Wärme oder gar durch Kochen geschehen, denn man bekommt in diesen Fällen einen Absud, welcher, schon bis zum Gewichte der Wurzel verdunstet, eine dicke gallertartige Masse bildet, aus der nichts herauskrystallisirt. Vermischt man diese Masse mit $^2/_3$ ihres Gewichtes Weingeist von 80%, so scheidet sich das Schleimige zwar aus und lässt sich leicht durch Coliren trennen, die klare Flüssigkeit liefert aber, nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Verdunsten zum Sirup, selbst bei längerer Ruhe nur sehr wenig Asparagin.

Vorgang. Das Asparagin befindet sich in der Eibischwurzel schon gebildet und im freien Zustande; das beschriebene Verfahren hat also bloss zum Zweck, dasselbe möglichst vollständig zu gewinnen. Wird die Wurzel heiss extrahirt, so zerfällt das Asparagin in einen neuen Körper: aspartsaures Ammoniak, der die Elemente des krystallisirten Asparagins minus 2 M.-G. Wasser oder, mit andern Worten, die Elemente des wasserfreien Asparagins enthält:

1 M.-G. $C_8H_8N_2O_6 + 2\ HO$ bildet:

1 M.-G. $NH_3 + C_8H_5NO_6$ und 2 M.-G. HO.

Die Ursache dieser Metamorphose liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in dem Stärkmehl der Wurzel, welches, das ausgeschiedene Wasser aufnehmend, zum Theil in Traubenzucker verwandelt wird.

1 M.-G. $C_{12}H_{10}O_{10}$ (Stärkmehl) und 2 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Der in den Analysen der Eibischwurzel aufgeführte Zuckergehalt kann indessen nicht allein dieser Reaction des Stärkmehls auf das Asparagin zugeschrieben werden, sondern präexistirt zum Theil auch schon. Kaltes Wasser löst das Stärkmehl der Wurzel nicht auf, und verhindert daher die Zersetzung des Asparagins.

Prüfung. Das reine Asparagin bildet harte, farblose, gerade rhombische Säulen, ohne Geruch, von kühlend-fadem Geschmack, löslich in 4 Theilen kochendem Wasser und in 40 Theilen von mittlerer Temperatur, auch in wässerigem Weingeist, nicht in Aether und wasserfreiem Alkohol. Etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt, verliert es sein Krystallwasser, in höherer Temperatur schmilzt es unter starker Entwicklung von Ammoniak,

blähet sich auf, wird schwarz und entzündet sich mit Rücklassung einer glänzenden Kohle, die vollständig verbrennen muss.

Aurum purum.

(*Reines Gold.*)

Formel: Au.

Bereitung. 2 Theile zerschnittenes käufliches Gold übergiesse man in einem gläsernen Kolben mit einer Mischung von 6 Theilen Salzsäure von 1,130 und 3 Theilen Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht, unterstütze die Auflösung durch gelindes Erwärmen im Sandbade, verdünne, nachdem alles Gold verschwunden ist, mit 20 Theilen Wasser, lasse, wenn dadurch eine Trübung erfolgen sollte, absetzen und filtrire. Zu der klaren Auflösung tröpfle man etwas Glaubersalz-Solution und beobachte, ob dadurch eine Trübung entsteht. Bleibt alles klar, so bereite man eine Auflösung von 12 Theilen Eisenvitriol in 24 Theilen heissen Wassers, filtrire nöthigenfalls, verdünne das Filtrat in einem gläsernen Cylinder noch mit 72 Theilen Wasser, und setze unter beständigem Umrühren die Gold-Solution hinzu. Nachdem sich der dadurch entstandene Niederschlag vollständig gesetzt hat, giesse man die überstehende braune Flüssigkeit behutsam ab, setze zu dem Rückstande ein paar Quentchen Salzsäure, schüttle einige Minuten um, fülle den Cylinder wieder mit Wasser an, giesse nach erfolgtem Absetzen ab, erneuere das Wasser so oft, bis es nicht mehr sauer reagirt, spüle endlich den Niederschlag in eine porcellanene Schale und trockne ihn im Sandbade aus. — Entstand aber in der Goldauflösung durch schwefelsaures Natron eine Trübung, so setze man von letzterm einen Ueberschuss hinzu, filtrire den Niederschlag ab und behandle nun erst die klare Flüssigkeit mit Eisenvitriol auf die angegebene Weise.

Vorgang. Kommen Salzsäure und Salpetersäure mit einander in Berührung, so entsteht Stickoxyd und Chlor (das sogenannte Königswasser), indem 3 M.-G. Sauerstoff der Salpetersäure an den Wasserstoff von 3 M.-G. Salzsäure treten und Wasser bilden:

1 M.-G. NO_5 und 3 M.-G. ClH bilden:

1 M.-G. NO_2, 3 M.-G. Cl und 3 M.-G. HO.

675 Theile wasserfreie oder 2500 Theile Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht (worin gegen 27 Proc. Säure) erfordern also 1365 Th. wasserfreie oder 5250 Th. Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht (worin gegen 26 Proc. Säure). Kommt Gold in diese Flüssigkeit, so verbindet es sich mit dem Chlor zu einem leicht löslichen Salze, während das Stickoxyd entweicht, aber, sobald es mit der Luft in Berührung tritt, noch 2 M.-G. Sauerstoff aufnimmt und braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure $= NO_4$ bildet. 1 M.-G. Gold bindet 3 M.-G. Chlor zu Goldchlorid, oder: jene 5250 Theile Salzsäure (worin 3 M.-G. $=$ 1329 Th. Chlor) lösen, wenn all ihr Chlor in Freiheit gesetzt ist, 2462 Theile Gold auf. In dem vorgeschriebenen Verhältnisse: 2 Th. Gold, 6 Th. Salzsäure und 3 Th. Salpetersäure sind die Säuren im Ueberschusse vorhanden, was nothwendig ist, weil während des Auflösens auch ein Theil derselben entweicht. Enthält das käufliche Gold, wie gewöhnlich, noch Silber, Kupfer (in seltenen Fällen Blei), so verwandeln sich diese gleichfalls in Chloride, von denen das Kupferchlorid und auch das Bleichlorid, wenn nicht viel davon vorhanden ist, aufgelöst bleiben, das Silberchlorid aber fast vollständig niederfällt. Eine ganz geringe Menge des letztern erhält sich aber aufgelöst und scheidet sich erst beim Verdünnen mit Wasser aus, daher das Verdünnen vor der Filtration geschehen muss. Wegen eines möglichen Bleigehalts ist die Prüfung mit schwefelsaurem Natron vorgeschrieben, denn würde diess Metall nicht, vor der Behandlung mit Eisenvitriol, durch schwefelsaures Natron abgeschieden, so erhielte man statt reinen Goldes ein Gemenge von Gold und schwefelsaurem Bleioxyd. -- Der Eisenvitriol entzieht dem Goldchlorid alles Chlor, verwandelt sich in schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid, und das Gold fällt metallisch nieder, während die Eisensalze (und das etwa vorhandene Kupfer) aufgelöst bleiben.

1 M.-G. $AuCl_3$ und 6 M.-G. $FeO + SO_3$ bilden:
2 M.-G. $Fe_2O_3 + 3 SO_3$, 1 M.-G. Fe_2Cl_3 und 1 M.-G. Au.

3791 Theile Goldchlorid (worin 2462 Th. Gold) erfordern also 10428 Th. krystallisirten Eisenvitriol, oder etwas über 4 Th. des letztern geben 1 Th. Gold; wegen eines möglichen (in nicht ganz frischbereitetem Salz stets befindlichen) Gehalts von Oxyd, welches, wie leicht einzusehen, ohne reducirende Wirkung auf das Goldsalz ist, muss aber die Quantität des Vitriols bedeutend vermehrt werden, damit kein Gold aufgelöst bleibe. Gut ist es immer,

die über dem niedergeschlagenen Golde stehende Flüssigkeit nochmals mit Eisenvitriol zu prüfen; doch wird man bei dem angegebenen Verhältniss nicht leicht in den Fall kommen, neuerdings Vitriol zusetzen zu müssen. Durch das Schütteln des Präcipitats mit Salzsäure werden die letzten Spuren Eisen vollständiger als mit blossem Wasser entfernt.

Die erhaltenen Mutterlaugen können auf kohlensaures Eisen oder Eisenoxydhydrat benutzt werden. Zu diesem Behuf digerirt man sie, bei grösseren Mengen in einem bleiernen Kessel, mit überschüssigem metallischem Eisen, theils um das etwa vorhandene Kupfer auszuscheiden, theils um die freie Säure zu sättigen, und präcipitirt dann mit kohlensaurem Natron (s. Ferr. carbon. etc.).

Prüfung. Das durch Präcipitation gewonnene Gold ist ein cimmtbraunes Pulver, welches durch Drücken oder Reiben sogleich den eigenthümlichen gelben Metallglanz annimmt. An Salzsäure, sowie an Salpetersäure allein darf es nichts Lösliches abgeben, daher diese damit digerirten Säuren beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen dürfen. Bleibt beim Auflösen des Goldes in Königswasser ein weisser Satz, der am Lichte violett wird, so ist er Chlorsilber. Giebt die Auflösung mit Kaliumeisencyanür eine braunrothe Trübung, so ist Kupfer, und mit schwefelsaurem Natron einen weissen Niederschlag, so ist Blei zugegen. Anhängendes Eisenoxyd giebt der durch überschüssiges Ammoniak entstehende rothbraune Niederschlag von Eisenoxydhydrat zu erkennen; auch färbt solches Gold die damit geschüttelte Salzsäure sogleich gelb.

Aurum sesquichloratum.

(Aurum muriaticum. Anderthalb Chlorgold, Goldchlorid.)

Formel: $AuCl_3 + 6\ HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reines oder auch Ducatengold löse man auf die bei „Aurum purum" angegebene Weise auf, verdünne, falls eine Probe der Lösung auf Zusatz von Wasser sich trüben sollte, das Ganze mit dem doppelten Volum Wasser, lasse absetzen, filtrire und dampfe das Filtrat in einer porcellanenen Schale im Sandbade unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe so weit ab, bis ein brauner Sirup entstanden

ist, worauf man die Schale sogleich vom Feuer nimmt, und ihren Inhalt bis zum vollständigen Erkalten umrührt. Die trockne gelbe bis gelbbräunliche Masse muss noch warm in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas gethan, und dieses in schwarzes Papier eingewickelt werden. — Soll das Salz in regelmässigen Krystallen erhalten werden, so löse man die trockne Masse wieder in ihrem gleichen Gewichte Wasser und überlasse die Flüssigkeit einer sehr langsamen Verdunstung im Wasserbade. Es ist aber wegen der leichten Zerfliesslichkeit des Salzes schwierig, ganz trockne Krystalle zu bekommen; am besten und ohne Verlust gelingt es, wenn die concentrirte Lösung in dem als Standgefäss dienenden Glase, welches aber mehr weit als hoch und mit flachem Boden versehen seyn muss, langsam (im Wasserbade) verdunstet wird. — Die Ausbeute beträgt fast das Doppelte des aufgelösten Goldes.

Wasserfrei erhält man das Präparat, wenn die Salzmasse noch so lange erhitzt wird, bis sie dunkelroth aussieht und Chlor zu entwickeln anfängt. Der richtige Zeitpunkt, wo das Erhitzen aufhören muss, lässt sich indessen niemals so genau treffen, dass nicht etwas Chlorür entstehen sollte.

Vorgang. Beim Auflösen des Goldes ganz derselbe, wie bei Aur. purum angegeben. Nimmt man Ducatengold, so muss die Auflösung mit Wasser verdünnt und filtrirt werden, weil die Ducaten immer geringe Mengen Silber enthalten, welches sich in Chlorsilber verwandelt und theilweise gelöst bleiben würde. Das Abdampfen der Goldauflösung darf, namentlich gegen das Ende, nur mit grösster Vorsicht geschehen, damit kein Gold reducirt werde, daher die Schale öfter vom Feuer genommen und versucht werden muss, ob ihr Inhalt beim Erkalten erstarrt. Das Gold ist nämlich an das Chlor nur locker gebunden, und giebt es schon allein in der Hitze ab, daher auch die Darstellung des wasserfreien Goldchlorids, ohne beigemengtes Chlorür $= AuCl$ (welches beim Zusammenkommen mit Wasser in Chlorid und Metall zerfällt: 3 M.-G. $AuCl$ bilden 1 M.-G. $AuCl_3$ und 2 Au) nur schwierig gelingt.

Prüfung. Das Goldchlorid bildet, bis zum Sirup verdunstet, eine gelbbräunliche Salzmasse, schiesst aber bei langsamem Verdunsten in schönen gelben Nadeln an, welche 6 M.-G. Wasser und stets auch noch einen kleinen Antheil freie Salzsäure enthalten, die jedoch der Anwendung des Salzes nicht schadet. Es ist geruchlos und schmeckt unangenehm scharf und zusammen-

ziehend. In der Hitze entwickelt es erst das Wasser und wird dunkelroth, dann $^{2}/_{3}$ seines Chlors und färbt sich blassgelb, endlich verliert auch das Chlorür sein Chlor und hinterlässt metallisches Gold. An der Luft zerfliesst es; in Wasser, Weingeist und Aether löst es sich sehr leicht auf, die Lösungen reagiren stark sauer. Im trocknen und flüssigen Zustande dem Lichte ausgesetzt, verliert es nach und nach sein Chlor und scheidet metallisches Gold aus; die Auflösung enthält zuletzt nur Salzsäure, indem das in Freiheit gesetzte Chlor Wasser zerlegt, den Wasserstoff bindet und den Sauerstoff austreibt. Organische Substanzen werden von Goldauflösung purpurroth gefärbt; die Natur dieses purpurrothen Körpers kennt man noch nicht, wahrscheinlich ist er aber nichts als feinvertheiltes Gold. Die Prüfung auf Kupfer, Eisen geschieht wie bei Aurum purum.

Aurum sesquichloratum natronatum.

(Aurum muriaticum natronatum. Natriumgoldchlorid.)

Formel des neutralen: $NaCl + AuCl_3 + 4\ HO$.

Formel des officinellen: $NaCl + AuCl_3 + xNaCl$.

Bereitung. a) *Des neutralen.* 6 Theile reines oder Ducaten-Gold löse man, wie bei Aur. pur. angegeben, in Königswasser auf, dampfe die Lösung vorsichtig im Sandbade bis zum Sirup ab, verdünne denselben mit etwa seinem vierfachen Gewichte destillirten Wassers, löse darin 1,8 Theile reines Kochsalz auf, filtrire und dampfe zur Krystallisation ab. Die erhaltenen Krystalle lasse man an der Luft abtrocknen, verdunste die Mutterlauge weiter und bewahre das Salz in einem Glase vor dem Lichte geschützt auf. Es wird 12 Theile betragen.

b) *Des officinellen.* Der, wie vorhin angegeben, bis zum Sirup abgedampften und mit Wasser verdünnten Auflösung von 6 Theilen Gold setze man 10 Theile reines Kochsalz hinzu, filtrire und dampfe vorsichtig im Sandbade bis zur Trockne ab. Das Salz, welches gegen 19 Theile betragen wird, ist gleichfalls vor dem Lichte geschützt aufzubewahren.

Vorgang. Das Goldchlorid verbindet sich mit dem Chlornatrium in gleichen Mischungsgewichten zu einem Doppelsalze. 1 M.-G. = 2462 Th. Gold (welches 3791 Theilen wasserfreiem

Goldchlorid entspricht) erfordert daher 731 Th. Kochsalz, oder 6 Th.: 1,8 Theil. Beim Krystallisiren nimmt das Doppelsalz noch 4 M.-G. Wasser auf. — Das officinelle Präparat ist dasselbe Doppelsalz, aber mit bedeutendem Ueberschuss an Kochsalz (gegen $4^1/_2$ M.-G.) und, weil es zur Trockne abgedampft wird, wasserfrei. Was also die 6 + 10 = 16 Theile mehr wiegen, ist das Chlor des Goldes.

Prüfung. Das neutrale Natriumgoldchlorid bildet lange gelbe nadelförmige Krystalle, das officinelle ein gelbes krystallinisches Pulver. Beide Salze besitzen neben dem unangenehmen, scharfen, zusammenziehenden Geschmacke des reinen Goldchlorids noch einen salzigen, sind luftbeständig, lösen sich leicht in Wasser, das erstere leicht in absolutem Weingeist, das letztere unter Zurücklassung von Kochsalz. In ihrem sonstigen Verhalten stimmen sie mit dem reinen Goldchlorid überein. Die Prüfung auf fremde Metalle geschieht wie bei Aur. pur. Vom Kochsalze, wenn das käufliche genommen wäre, herrührende Verunreinigungen könnten noch darin seyn: Kalk, Magnesia, Schwefelsäure. Kalk entdeckt das oxalsaure Ammoniak; nach dem Abfiltriren des oxalsauren Kalks, fällt auf Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak die Magnesia (s. Ammonium chloratum) nieder, und die Schwefelsäure wird durch Chlorbaryum angezeigt.

Aurum oxydulatum subsulphurosum natronatum.

(Unterschwefligsaures Goldoxydul-Natron.)

Formel: $3\,(NaO + S_2O_2) + (AuO + S_2O_2) + 4\,HO$.

Bereitung. 1 Theil Gold löse man auf die in dem Artikel „Aur. pur." angegebene Weise in Königswasser auf, verdunste die Solution vorsichtig zum Sirup, löse denselben in so viel reinem Wasser auf, dass das Ganze 8 Theile am Gewicht beträgt, versetze die Flüssigkeit so lange tropfenweise mit einer conc. Auflösung von kohlensaurem Natron, bis die saure Reaction abgestumpft ist, filtrire nöthigenfalls und giesse das Filtrat in kleinen Portionen in eine Auflösung von 6 Theilen krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron in 8 Theilen Wasser. Beide Auflösungen müssen kalt seyn und auch bei

der folgenden Behandlung darf keine Wärme ins Spiel kommen. Nach jedesmaligem Zusatze einer Portion Goldsolution wird umgeschüttelt und nicht eher eine neue Portion eingetragen, bis die anfänglich eingetretene bräunliche Färbung vollständig wieder verschwunden ist. Nun vermische man die farblose Flüssigkeit mit 80 Theilen Weingeist von 90%, lasse absetzen, giesse die überstehende klare Flüssigkeit möglichst vollständig ab, löse den weissen krystallinischen Absatz in der geringsten Menge Wasser auf, fälle die Lösung abermals in 80 Theilen Weingeist von 90%, und wiederhole das Auflösen und Fällen noch einmal. Endlich sammle man das Salz auf einem Filter und lasse es bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. 3 Theile Gold geben etwa 8 Theile Ausbeute.

Vorgang. Kommen Auflösungen von Goldchlorid und unterschwefligsaurem Natron im geeigneten Verhältniss und unter den gehörigen Vorsichtsmaassregeln zusammen, so verlieren 3 M.-G. Natron ihren Sauerstoff und vereinigen sich mit den 3 M.-G. Chlor eines M.-G. Goldchlorid zu Chlornatrium, während 1 M.-G. Sauerstoff an das Gold tritt, und das dadurch erzeugte Goldoxydul 1 M.-G. unterschweflige Säure bindet; das unterschwefligsaure Goldoxydul vereinigt sich aber mit 3 M.-G. unterschwefligsaurem Natron und 4 M.-G. Wasser zu einem Doppelsalze. Die vom Natron noch übrigen 2 M.-G. Sauerstoff und 2 M.-G. unterschweflige Säure werfen sich auf 2 andere M.-G. unterschwefligsaures Natron und bilden tetrathionsaures Natron ($NaO + S_4O_5$).

1 M.-G. $AuCl_3$ und 8 M.-G. $NaO + S_2O_2 + 5HO$ bilden:
3 M.-G. $NaCl$, 1 M.-G. $3(NaO + S_2O_2) + (AuO + S_2O_2) + 4HO$,
2 M.-G. $NaO + S_4O_5$ und 36 M.-G. HO.

2462 Theile Gold erfordern also 12400 Theile krystallisirtes unterschwefligsaures Natron, oder 1 Theil 5 Theile; die vorgeschriebenen 6 Theile des letztern Salzes sind zwar zu viel, was aber nicht schadet und jedenfalls die Gewissheit gewährt, dass alles Gold in das gewünschte Doppelsalz verwandelt wird. Vor dem Mischen der beiden Flüssigkeiten muss die in der Goldsolution stets vorhandene freie Salzsäure durch kohlensaures Natron gesättigt werden; herrscht nämlich diese noch vor, so wird bei der nun folgenden Behandlung das unterschwefligsaure Natron zersetzt, schwefelige Säure wird frei, und Schwefel, gemengt mit Schwefelgold, fällt nieder. Das Mischen der Flüssigkeiten muss genau in der vorgeschriebenen Weise geschehen; setzt man eine

neue Portion Goldchlorid hinzu, ehe die vorige vollständig in das Doppelsalz umgewandelt ist, so wirkt jene auf das bereits erzeugte Doppelsalz zersetzend ein, schweflige Säure wird frei und es entsteht ein hell erdfarbiger Niederschlag, ein Gemenge von Schwefel mit einer Spur Gold oder vielmehr Schwefelgold. Der grösste Theil des Goldes bleibt dabei zwar noch aufgelöst, die Lösung trübt sich aber bald gelblich und setzt eine neue Portion Niederschlag ab. Wird das Goldchlorid im grossen Ueberschusse zu der conc. Lösung des unterschwefligsauren Natrons gesetzt, so entsteht eine totale Zersetzung, alle unterschweflige Säure verwandelt sich in Schwefelsäure und alles Gold fällt metallisch nieder.

5 M.-G. $AuCl_3$, 1 M.-G. $3(NaO + S_2O_2) + (AuO + S_2O_2)$ und 15 M.-G. HO bilden:

3 M.-G. NaO, 8 M.-G. SO_3, 6 M.-G. Au und 15 M.-G. HCl.

Hieraus ergiebt sich zugleich die Nothwendigkeit, das Goldchlorid zum unterschwefligsauren Natron, und nicht das letzte zum ersten zu setzen. Da die Lösung des Doppelsalzes nicht ohne Zersetzung abgedampft werden kann, so benutzt man seine Eigenschaft, in starkem Weingeist unlöslich zu seyn, um es in trockner Form zu erhalten. Zugleich mit demselben schlägt sich durch den Weingeist auch eine Portion des neu entstandenen Chlornatriums und tetrathionsauren Natrons und des etwa überschüssig gebliebenen unterschwefligsauren Natrons nieder; diese Beimengungen werden durch mehrmaliges Auflösen und Fällen allmälig entfernt.

Die geistigen Waschflüssigkeiten setzen mitunter in der Ruhe noch ein wenig Doppelsalz ab; um den Weingeist und die darin enthaltene kleine Menge Gold wieder zu gewinnen, destillirt man sie, bringt den Rückstand zur Trockne, glühet die trockne Masse in einem porcellanenen Tiegel und wäscht mit Wasser aus, wo das Gold zurückbleibt.

Prüfung. Das unterschwefligsaure Goldoxydul-Natron bildet feine, schneeweisse, sehr lockere, luftbeständige Nadeln, ohne Geruch, von süssem Geschmack, lässt sich bis zu 100° ohne Gewichtsverlust und Zersetzung erwärmen, wird in höherer Temperatur zersetzt und hinterlässt beim Glühen schwefelsaures Natron und metallisches Gold. Es löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in verdünntem Weingeist, gar nicht in starkem; in der wässrigen Lösung wird das Gold durch Eisenvitriol, Zinnchlorür und Oxalsäure nicht angezeigt, auch zersetzt sie sich nicht durch Salzsäure,

verdünnte Schwefelsäure und Pflanzensäuren. Chlorbaryum giebt damit einen Niederschlag, welcher das entsprechende Barytdoppelsalz ist, sich in Wasser schwer löst und vom Weingeist als eine Gallerte vollständig gefällt wird; in der überstehenden Flüssigkeit findet sich Kochsalz.

Eine Auflösung dieses Salzes in 600 bis 700 Theilen Wasser wird mit Vortheil statt der Fizeau'schen Flüssigkeit (Mischung stark verdünnter Lösungen von Goldchlorid und unterschwefligsaurem Natron) zur Belebung der auf Silberplatten erzeugten Lichtbilder angewandt; sie leistet dieselben Dienste wie jene Flüssigkeit, ohne deren Nachtheile zu besitzen.

Baryum chloratum.

(Baryta muriatica, Terra ponderosa salita. Chlorbaryum, salzsaurer Baryt.)

Formel: $BaCl + 2\,HO$.

Bereitung. 5 Theile feingepulverten Schwerspath menge man innig mit $1\frac{1}{3}$ Theil feingepulverter Holzkohle, drücke das Gemenge in einen irdenen oder Graphittiegel fest ein, bringe zuletzt noch eine dünne Schicht Kohlenpulver darauf, bedecke den Tiegel mit einem Ziegelstein, welchen man noch mit Eisendraht befestigt, verstreiche die Fugen bis auf eine kleine Oeffnung mit Lehm, setze, nachdem der Kitt getrocknet ist, den Tiegel auf ein Stück Ziegel in einen gut ziehenden Windofen, gebe Anfangs schwaches, wenn aber der Tiegel durchwärmt ist, starkes Kohlenfeuer, welches man durch Aufsetzen einer mit Röhre versehenen Kuppel bis zum Weissglühen verstärkt, und, je nach der Menge des Schwerspaths, 1—3 Stunden unausgesetzt unterhält. Damit die Zersetzung möglichst vollständig erfolge, behandle man in einem Tiegel nie über 100 Unzen auf einmal. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, leere man seinen Inhalt, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe, in 15 Theile destillirtes oder Regen-Wasser, welche sich in einem, unter freiem Himmel stehenden, 30 Th. Wasser fassenden irdenen Hafen befinden, und setze nach und nach in kleinen Portionen so lange gemeine Salzsäure hinzu, bis kein starkes Aufbrausen mehr stattfindet und die Flüssigkeit das Curcumapapier nur noch

schwach braun färbt. Die Quantität der zu verbrauchenden Säure lässt sich zum Voraus nicht genau bestimmen, weil der schwefelsaure Baryt selten oder nie so vollständig durch Kohle zersetzt wird, dass nicht neben dem Schwefelbaryum noch etwas schwefelsaurer Baryt bleibt; ich bedurfte in der Regel 4 Theile Säure von 1,130 spec. Gewicht. Wegen des entweichenden Schwefelwasserstoffgases muss man alle Vorsicht anwenden, um nicht zu viel davon einzuathmen. Die Salzlauge wird nun filtrirt, dann mit noch so viel Salzsäure versetzt, dass die alkalische Reaction gänzlich verschwindet und zur Krystallisation verdunstet. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Metalle trennt man von der Mutterlauge und verdunstet diese noch so lange, als tafelförmige Krystalle anschiessen. Der letzte Anschuss wird besonders aufgehoben. Die Ausbeute sollte der Rechnung nach mindestens ebensoviel betragen, als Schwerspath in Arbeit genommen ist, allein sie fällt aus dem schon angeführten Grunde stets geringer aus, und übersteigt selten 4 Theile.

Vorgang. Der Schwerspath ist schwefelsaurer Baryt, wie er aber in der Natur vorkommt, fast stets mit Kupfer, Eisen, Mangan, Magnesia, Kalk, Strontian verunreinigt. Wird er mit Kohle einer starken Glühhitze ausgesetzt, so giebt er an diese seinen Sauerstoff ab, es bildet sich (bei Ueberschuss von Kohle) Kohlenoxydgas, welches entweicht und Schwefelbaryum bleibt zurück:

1 M.-G. $BaO + SO_3$ und 4 M.-G. C bilden:
1 M.-G. BaS und 4 M.-G. CO.

1456 Theile Schwerspath bedürfen also 300 Theile reinen Kohlenstoff, da aber die Holzkohle kein *reiner* Kohlenstoff ist, so müssen mehr als 300 Theile davon genommen werden, und aus diesem Grunde wurde auf 5 Th. Schwerspath $1\frac{1}{3}$ Th. Kohle vorgeschrieben. Auch die übrigen, dem Minerale anhängenden schwefelsauren Verbindungen verwandeln sich durch die Kohle in Schwefelmetalle. Die auf dem Gemenge befindliche Schicht Kohlenpulver soll den oxydirenden Einfluss der Luft verhindern. Bei dem Eintragen der geglüheten und erkalteten Masse in das Wasser muss fortwährend umgerührt werden, weil sich sonst steinharte Klumpen bilden, die selbst der Einwirkung der Säure lange widerstehen. Die hinzukommende Säure bildet Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff:

1 M.-G. BaS und 1 M.-G. ClH bilden:
1 M.-G. BaCl und 1 M.-G. HS,

welches letztere unter Aufbrausen grösstentheils gleich entweicht, und sowohl dieses Brausens wegen die Anwendung eines geräumigen Hafens, als auch wegen seiner Schädlichkeit die Ausführung der Operation im Freien nöthig macht. Ganz vollständig darf das Schwefelbaryum nicht gleich zersetzt werden, damit das Eisen, Kupfer und Mangan (als Schwefelmetalle) ausgeschieden bleiben, und sogleich durch Filtriren getrennt werden können. Erst nach der Filtration verwandelt man, durch Uebersättigen mit Salzsäure, den Rest des aufgelösten Schwefelbaryums gleichfalls in Chlorbaryum. Von den durch Verdunsten u. s. w. gewonnenen Krystallen werden nur diejenigen als reines Chlorbaryum angesehen, welche eine tafelförmige Gestalt haben, die letzten Anschüsse hingegen, in welchen sich nadelförmige Krystalle befinden, oder welche, an die Luft gelegt, nicht trocken werden, sondern feucht bleiben, entweder mit starkem Weingeist behandelt (welcher die fremden Salze auflöst und das Chlorbaryum rein zurücklässt) oder zu besondern Zwecken, z. B. zur Bestimmung der Schwefelsäure bei Analysen etc. aufgehoben.

Beim Zersetzen der geglühten Masse mit Salzsäure scheidet sich der Schwerspath, welcher nicht in Schwefelbaryum verwandelt war, ab; man sammelt ihn und hebt ihn zu einer neuen Glühung mit Kohle auf.

Prüfung. Das Chlorbaryum krystallisirt in wasserhellen, geraden rhombischen, gewöhnlich an den Ecken abgestumpften Tafeln, ist geruchlos, von unangenehmem scharfem Geschmack, luftbeständig, löst sich in $2\frac{1}{2}$ Theilen kaltem und $1\frac{1}{2}$ Theilen kochendem Wasser, nicht in starkem Weingeist, verliert in der Hitze sein Krystallwasser und schmilzt in noch höherer Temperatur ohne Zersetzung zu einem klaren Liquidum. Zieht das Salz an der Luft Feuchtigkeit an, so enthält es gewöhnlich Kalk (Chlorcalcium): noch genauer überzeugt man sich davon, wenn man das Salz fein reibt, mit absolutem Weingeist schüttelt, worin sich das Kalksalz und etwa vorhandene Strontiansalz auflösen, filtrirt, den Weingeist verdunstet, den dabei bleibenden Rückstand mit Wasser verdünnt und verdünnte Schwefelsäure hinzusetzt. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist Strontian vorhanden. Der schwefelsaure Strontian wird abfiltrirt, die klare Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und mit oxalsaurem Ammoniak versetzt; eine nun erfolgende Trübung beweist die Gegenwart des Kalks. Die Auflösung des Chlorbaryums muss durch verdünnte Schwefel-

säure so vollständig ausgefällt werden, dass die abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlässt; bleibt etwas Festes, so deutet diess auf Verunreinigungen. Erfolgt durch Kaliumeisencyanür in der verdünnten Auflösung des Präparats eine blaue Trübung, so ist Eisen vorhanden (s. Acid. aceticum). Entsteht durch Ammoniak eine weisse Trübung, welche durch eine Auflösung von Salmiak wieder verschwindet, so ist Magnesia zugegen, welche in ihrer Chlorverbindung, gleich dem Kalk, an der Luft zerfliesst und ebenso Ursache des Feuchtwerdens seyn kann. Eine durch Ammoniak entstehende blaue Färbung verräth Kupfer.

Baryum oxydatum purum.

(Baryta caustica. Baryumoxyd, Aetzbaryt.)

Formel: $BaO + HO + 8\ Aq.$

Bereitung. a) *Aus Schwefelbaryum mittelst Kupferoxyd.* Eine beliebige Menge schwefelsauren Baryt verwandele man durch Glühen mit Kohlenpulver auf die bei Baryum chloratum angegebene Weise, in Schwefelbaryum, übergiesse dasselbe in einer porcellanenen Schale mit der achtfachen Menge reinen Wassers, erhitze zum Kochen und setze unter beständigem Umrühren so lange Kupferhammerschlag hinzu, bis eine abfiltrirte Probe von einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxydes nicht mehr schwarz oder braun, sondern blassblau niedergeschlagen wird. Auf das aus 5 Theilen Schwerspath bereitete Schwefelbaryum bedarf man gegen 2 Theile Kupferhammerschlag. Hierauf filtrire man die über dem schwarzen Satze befindliche Flüssigkeit sogleich in einen gläsernen Cylinder, wasche erstern noch mit etwas heissem Wasser aus, füge das Waschwasser dem ersten Filtrat hinzu, und stelle den Cylinder, mit Blase verbunden, 24 Stunden lang an einen kühlen Ort. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Krystalle trockne man so schnell als möglich zwischen Druckpapier, und bewahre sie in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Mutterlauge wird entweder als solche (Aqua barytae) aufgehoben und verwendet, oder, wenn man den übrigen darin enthaltenen Baryt ebenfalls in fester Form haben will, weiter eingedampft; diess Eindampfen muss aber, zur Abhaltung der Luft, in einer Retorte geschehen, in welcher dann auch die Lauge

zum Anschiessen gelassen werden kann. — 5 Theile schwefelsaurer Baryt liefern gegen 4—5 Theile krystallisirten Aetzbaryt.

Steht der Kupferhammerschlag nicht zu Gebote, so bediene man sich, da das reine Kupferoxyd für den vorliegenden Zweck zu kostspielig seyn würde, der folgenden, gleichfalls sehr guten Methode.

b) *Aus dem salpetersauren Baryt mittelst metallischem Eisen.* 8 Theile salpetersauren Baryt reibe man fein, setze 3 Th. Eisenfeile hinzu, und trage das Gemenge löffelweise, jedoch nicht zu schnell hintereinander, in einen rothglühenden irdenen Schmelztiegel. Wenn die Masse zu schäumen aufgehört hat, teigig und endlich bröcklich geworden ist, nehme man sie mit einem eisernen Spatel heraus, stosse sie nach dem Erkalten, koche in einem eisernen Hafen erst den Tiegel (worin noch eine Portion der Masse hängen geblieben ist) mit 64 Th. Wasser $^1/_2$ Stunde lang aus, nehme den Tiegel heraus, setze zu der kochenden Flüssigkeit die übrige gestossene Masse, koche unter Zusatz von 16 Theilen Wasser noch $^1/_2$ Stunde lang, filtrire in ein verschliessbares Gefäss, lasse 1 Tag ruhig stehen, und verfahre im Uebrigen wie unter a angegeben worden. Man erhält gegen 5 Theile krystallisirten Baryt.

Das Glühen des salpetersauren Baryts allein erfordert zur völligen Austreibung der Säure eine unverhältnissmässig längere Zeit; mir wenigstens ist es nicht gelungen, aus einer Quantität von 8 Unzen Salz selbst nach zweitägigem Glühen alle Salpetersäure zu entfernen. — Das Verfahren, kohlensauren Baryt durch Glühen mit Kohle ätzend zu machen, gelingt in gewöhnlichen Oefen nur unvollkommen.

Vorgang. a) Kommt eine Auflösung von Schwefelbaryum (s. Baryum chloratum) mit Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul, mit etwas Kupferoxyd und metallischem Kupfer, in Berührung, so tritt der Sauerstoff des Hammerschlags an das Baryum und bildet Baryt, und das Kupfer vereinigt sich mit dem Schwefel zu unlöslichem Schwefelkupfer, von welchem die Auflösung des Baryts abfiltrirt wird. Wäre der Hammerschlag reines Kupferoxydul, so würden

1 M.-G. BaS und 1 M.-G. Cu_2O bilden:

1 M.-G. BaO und 1 M.-G. Cu_2S

oder 1056 Schwefelbaryum würden 802 Oxydul fordern, mithin $3^3/_5$ Theile Schwefelbaryum (die aus 5 Th. Schwerspath bei voll-

ständiger Zersetzung erhaltene Menge) $3^3/_{10}$ Th. Oxydul. Man bedarf aber weniger, weil im Hammerschlag auch Oxyd enthalten ist. Das im Hammerschlag enthaltene Oxyd wird zu Doppelt-Schwefelkupfer:

1 M.-G. BaS und 1 M.-G. CuO bilden:

1 M.-G. BaO und 1 M.-G. CuS;

und das darin befindliche metallische Kupfer verwandelt sich, wie das Oxydul, in Einfach-Schwefelkupfer, aber unter Zerlegung von Wasser und Entwicklung von Wasserstoffgas:

1 M.-G. BaS, 2 M.-G. Cu und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. BaO, 1 M.-G. Cu_2S und 1 M.-G. H.

Mit dem Kochen, Filtriren, Abdampfen u. s. w. muss man möglichst rasch verfahren und dabei die Luft, so gut es gehen will, abhalten, weil der Baryt die Kohlensäure der Luft sehr begierig anzieht und dadurch unlöslich wird. Diesem kaum ganz zu beseitigenden Uebelstande, sowie der Thatsache, dass beim Glühen des Schwerspaths mit Kohle stets ein kleiner Theil des erstern der Reduction entgeht, hat man es zuzuschreiben, dass die Ausbeute an krystallisirtem Aetzbaryt, welche von 5 Theilen Schwerspath 7 Th. betragen sollte, immer weit niedriger ausfällt.

b) Der salpetersaure Baryt lässt in der Glühhitze seine Säure fahren, welche sich wegen Mangel an Wasser sogleich in Sauerstoff und gelbbraune Dämpfe von Untersalpetersäure $= NO_4$ zerlegt. Die Zersetzung des Salzes erfolgt aber langsam, dahingegen sehr schnell, wenn ihm ein nach Sauerstoff begieriger Körper hinzugesetzt wird, wie z. B. das Eisen. Letzteres entzieht der Salpetersäure 3 M.-G. Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyd, während Stickoxydgas entweicht (was in Berührung mit der Luft zu NO_4 wird).

1 M.-G. BaO + NO_5 und 2 M.-G. Fe bilden:

1 M.-G. BaO, 1 M.-G. Fe_2O_3 und 1 M.-G. NO_2.

1631 Theile salpetersaurer Baryt erfordern also 700 Th. metallisches Eisen, oder 8 Th. beinahe 3 Theile. Wenn man genau nach der gegebenen Vorschrift gearbeitet hat, so wird der Rückstand im Tiegel keine Spur Salpetersäure mehr enthalten (wovon man sich leicht durch Behandeln einer Probe mit Schwefelsäure und 1 Tropfen Indigosolution überzeugen kann). Die übrige Manipulation bedarf weiter keiner Erklärung. Auch hier fällt die Ausbeute an krystallisirtem Baryt weit unter die Theorie, denn 8 Theile salpetersaurer Baryt sollten eigentlich 10 Theile liefern.

Diess rührt, ausser von dem Einflusse der Kohlensäure der Luft, vorzüglich noch daher, dass das Eisenoxyd mit einer Portion Baryt eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Nichts desto weniger verdient die Behandlung des salpetersauren Baryts mit Eisen immer noch den Vorzug vor dem Glühen jenes Salzes für sich.

Prüfung. Der ätzende Baryt schiesst aus seiner wässrigen Auflösung in wasserhellen tafel- und säulenförmigen Krystallen an, die scharf laugenhaft schmecken und an der Luft durch Bildung von kohlensaurem Baryt, weiss beschlagen. In der Hitze verliert er 8 M.-G. Wasser ($45^1/_2$ Proc.), das letzte M.-G. Wasser geht aber bei keiner Temperatur fort. Die Krystalle lösen sich in 19 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur und in 2 Theilen kochendem; die Lösungen schmecken und reagiren stark alkalisch, und setzen an der Luft weisse Häute von kohlensaurem Baryt ab. Auch in Weingeist löst sich der ätzende Baryt, aber weit schwerer als im Wasser. Eine Verunreinigung mit Strontian entdeckt man durch Sättigen mit verdünnter Salzsäure, Abdampfen der salzsauren Lösung zur Trockne, Schütteln des Rückstandes mit Weingeist und Anzünden desselben; beim Umrühren mit einem Glasstabe muss dann die Flamme eine rothe Farbe annehmen. Der salzsaure Strontian löst sich nämlich in Weingeist und ertheilt ihm beim Brennen eine rothe Färbung, wogegen der salzsaure Baryt beide Eigenschaften nicht besitzt. Kalk lässt sich, nach dem Ausfällen des Baryts und Strontians mit Schwefelsäure, in der überstehenden Flüssigkeit leicht dadurch nachweisen, dass man dieselbe mit Weingeist vermischt, welcher den schwefelsauren Kalk vollständig niederschlägt.

Baryum oxydatum aceticum.

(Baryta acetica. Essigsaurer Baryt.)

Formel: $BaO + C_4H_3O_3 + HO$.

Bereitung. Da diess Salz nie in grössern Mengen gebraucht wird, so dient zu seiner Darstellung am besten der reine kohlensaure Baryt. Eine beliebige Menge concentrirter Essigsäure verdünne man mit gleich viel destillirtem Wasser, erwärme die Mischung in einer porcellanenen Schale gelinde, setze nach und nach so lange kohlensauren Baryt hinzu, als sich

derselbe noch auflöst (3 Th. Säure von 1,045 spec. Gewicht lösen gegen 2 Theile kohlensauren Baryt auf), filtrire, und überlasse die klare Lauge einer langsamen Verdunstung. Die ausgeschiedenen Krystalle trockne man auf Druckpapier an der Luft und bewahre sie in einem verschlossenen Glase auf. 3 Th. kohlensaurer Baryt liefern über 4 Theile essigsauren Baryt.

Vorgang. Die Essigsäure treibt die Kohlensäure aus, und vereinigt sich mit dem Baryt zu einem leicht löslichen Salze. Das Verdünnen der Essigsäure mit Wasser geschieht, um das Filtriren von dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryt zu erleichtern. Da sich das Salz in kaltem Wasser fast ebenso leicht löst wie in heissem, so kann es nicht durch Abkühlen der heissgesättigten Lösung, sondern nur durch Verdunstung in Krystallen erhalten werden, welche aus diesem Grunde nicht zu übereilen ist.

Prüfung. Der essigsaure Baryt bildet farblose rhombische Säulen, welche schwach nach Essigsäure riechen, scharf, bitter schmecken und an der Luft, durch Verlust von Wasser, weiss beschlagen. 100 Theile kaltes Wasser lösen 80 Theile, 100 Th. kochendes 90 Theile Salz auf; die Lösung reagirt neutral, und zersetzt sich nach und nach unter Ausscheidung von kohlensaurem Baryt und einer flockigen Materie, wesshalb sie nicht auf lange Zeit vorräthig gehalten werden darf. Von Weingeist wird das Salz nur in geringer Menge aufgenommen. Die Prüfung auf Kalk und Strontian geschieht wie beim Aetzbaryt.

Baryum oxydatum carbonicum.

(Baryta carbonica. Kohlensaurer Baryt.)

Formel: $BaO + CO_2$.

Bereitung. 3 Theile krystallisirtes Chlorbaryum löse man in der achtfachen Menge destillirten Wassers auf, ferner löse man 1 Theil zerriebenes kohlensaures Ammoniak in 2 Theilen Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew., welcher zuvor noch mit 2 Theilen destillirten Wassers verdünnt ist, auf, giesse die letztere Solution zu der erstern, rühre die Mischung mit einem Glasstabe anhaltend um, filtrire eine kleine Probe ab, und setze, wenn dieselbe auf neuen Zusatz von kohlensaurer Ammoniaklösung sich trüben sollte, zu

dem Ganzen noch eine genügende Portion von letzterer hinzu. Nachdem sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat, dekantire man die klare Flüssigkeit, sammle das Uebrige in einem Trichter oder bei grössern Mengen in einem Spitzbeutel, wasche so lange mit destillirtem Wasser nach, bis das Abgelaufene mit salpetersaurem Silber keine Spur von Salzsäure mehr anzeigt, und trockne den Niederschlag in der Wärme. — 3 Theile salzsaurer Baryt liefern gegen $2^1/_3$ Theil kohlensauren Baryt.

Vorgang. Kommen Chlorbaryum und gewöhnliches kohlensaures Ammoniak in Auflösung zusammen, so tritt der Sauerstoff des Ammoniumoxydes an das Baryum, der dadurch entstandene Baryt verbindet sich mit einem Antheile Kohlensäure und fällt nieder, das Ammonium hingegen mit dem Chlor zu leicht löslichem Salmiak, und die übrige Kohlensäure entweicht unter Brausen. Die Ursache, warum nicht alle Kohlensäure an den Baryt geht, liegt in der Constitution des kohlensauren Ammoniaks, welches auf 1 M.-G. Base mehr als 1 M.-G. Kohlensäure, in frischem Zustande $1^1/_2$, und wenn es schon älter ist und nicht sorgfältig vor der Luft verschlossen war, 2 M.-G. enthält. Um diese über 1 M.-G. in dem Salze vorhandene Kohlensäure nicht zu verlieren, ist das Aetzammoniak vorgeschrieben, welches dieselbe bindet und durch Wechselwirkung auf den Baryt überträgt. Denken wir uns den häufigsten Fall, dass das anderthalbkohlensaure Ammoniak bereits fast oder ganz vollständig in zweifachkohlensaures übergegangen sey, so lässt sich der Process durch folgendes Schema versinnlichen:

2 M.-G. $BaCl + 2\ HO$, 1 M.-G. $NH_4O + 2\ CO_2 + HO$ und 1 M.-G. NH_3 bilden:

2 M.-G. $BaO + CO_2$, 4 M.-G. HO und 2 M.-G. NH_4Cl.

3048 Theile krystallisirtes Chlorbaryum erfordern daher 988 Theile doppeltkohlensaures Ammoniak und 2130 Theile Ammoniakliquor (worin gegen 10 Proc. Ammoniak), was mit obigem Verhältniss 3 : 1 : 2 nahe übereinstimmt. Das Auflösen des kohlensauren Ammoniaks in dem verdünnten Ammoniakliquor muss natürlich in der Kälte geschehen; auch bei der Präcipitation darf keine Wärme ins Spiel kommen, weil sich sonst die Verwandtschaften umkehren, d. h. ein grosser Theil des kohlensauren Baryts sich wieder in Chlorbaryum verwandelt und auflöst, und das dabei gleichzeitig aus dem Salmiak erzeugte kohlensaure Ammoniak verflüchtigt. Das Auswaschen des Niederschlags dauert hier

weit länger als bei dem auf ähnliche Weise bereiteten kohlensauren Kalke, weil er nicht, wie dieser, in den krystallinisch körnigen Zustand übergeht. Zur Präcipitation lässt sich das kohlensaure Ammoniak nicht durch das kohlensaure Kali oder Natron ersetzen, wenn das Präparat frei von kohlensaurem Alkali seyn soll.

Die erste von dem Präcipitate getrennte Flüssigkeit wird durch Abdampfen zur Trockne auf Salmiak benutzt; dieser enthält zwar Spuren von Chlorbaryum, was aber seiner Anwendung zu Aetzammoniak nicht schadet.

Prüfung. Der reine kohlensaure Baryt ist ein schneeweisses, zartes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches durch blosses Glühen keine Veränderung erleidet. In verdünnter Salpetersäure muss er sich unter Brausen leicht und vollständig auflösen; die Auflösung darf durch salpetersaures Silber nicht getrübt werden, sonst enthält sie eine Chlorverbindung. Bewirkt Kaliumeisencyanür eine blaue oder braune Trübung, so deutet diess auf Eisen oder Kupfer (s. Acid. acet.). Wird die salpetersaure Lösung zur Trockne verdunstet, noch einige Zeit im Sandbade erhitzt, und hinterlässt dann die Masse beim Wiederauflösen in Wasser einen schwarzbraunen Rückstand, der sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor auflöst, so zeigt diess Mangan an. Das salpetersaure Manganoxyd hinterlässt nämlich schon bei schwachem Erhitzen reines Manganoxyd, welches mit Salzsäure: Manganchlorür, Wasser und freies Chlor erzeugt:

1 M.-G. Mn_2O_3 und 3 M.-G. ClH bilden:

2 M.-G. MnCl, 3 M.-G. HO und 1 M.-G. Cl.

Entsteht, nachdem aus der salpetersauren Lösung der Baryt (und vielleicht vorhandene Strontian, den man, wie es beim Aetzbaryt angegeben ist, erkennt) durch Schwefelsäure ausgefällt worden, in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Uebersättigen mit Ammoniak und oxalsaures Ammoniak ein Niederschlag, so ist Kalk zugegen; hinterlässt, nach Abscheidung des Kalks, das Filtrat durch Eindampfen und Glühen einen Rückstand, so kann noch Magnesia, Kali oder Natron vorhanden seyn. Zu diesem Behuf löst man den Rückstand zum grössten Theile in Wasser auf, und setzt zu einem Theile der Lösung Ammoniak und phosphorsaures Natron, wodurch bei Gegenwart von Magnesia ein körniger Niederschlag entsteht (s. Amm. caust.). Zum andern Theile der Lösung setzt man Weinsteinsäure, welche, bei Gegenwart von Kali, schwerlösliches saures weinsteinsaures Kali

krystallinisch niederschlägt. Der Rest des Rückstandes wird, wenn Natron zugegen ist, am Platindraht vor dem Löthrohre erhitzt, der äussern Flamme eine stark gelbe Farbe ertheilen.

Baryum oxydatum chloricum.

(*Baryta chlorica. Chlorsaurer Baryt.*)

Formel: $BaO + ClO_5 + HO$.

Bereitung. 3 Theile krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak und 5 Theile chlorsaures Kali löse man zusammen in einer porcellanenen Schale in 15 Theilen heissen Wassers auf, verdunste die Lösung im *Wasserbade* unter beständigem Umrühren bis zur Consistenz eines dünnen Breies, bringe denselben nach dem Erkalten in einen geräumigen Glaskolben, übergiesse ihn mit seinem vierfachen Gewichte Weingeist von 80%, digerire einen Tag hindurch bei gelinder Wärme, filtrire und wasche die rückständige Salzmasse mit Weingeist aus. Sämmtliche geistige Flüssigkeiten versetze man mit dem vierten Theile ihres Gewichts Wasser, ziehe den Weingeist in einer Retorte ab, giesse die Solution in eine porcellanene Schale, setze die Schale ins Wasserbad, füge unter beständigem Umrühren so lange von einer frisch bereiteten concentrirten und noch heissen Auflösung des ätzenden Baryts (s. Baryum oxydatum) hinzu, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr zu bemerken ist und die Flüssigkeit bleibend alkalisch reagirt, und dampfe endlich zur Trockne ab. Die trockne Salzmasse löse man in ihrem fünffachen Gewichte Wasser auf, leite durch die Auflösung, wenn sie noch alkalisch reagiren sollte, einen Strom Kohlensäuregas, filtrire von dem weissen Niederschlage ab, und befördere das Filtrat durch Verdunsten zur Krystallisation. Die Krystalle lasse man auf Druckpapier in gelinder Wärme trocknen. Ihr Gewicht wird etwas über 6 Theile betragen.

Die vorstehend beschriebene Methode zur Darstellung des chlorsauren Baryts ist ganz ähnlich derjenigen des chlorsauren Natrons, und hat sich mir vor allen übrigen Vorschriften am besten bewährt. Versucht man das Salz durch Einleiten von Chlor in Aetzbaryt (kohlensaurer Baryt ist hier wegen seiner Unlöslichkeit ganz unstatthaft) zu bereiten, so bildet sich bekanntlich,

neben chlorsaurem Baryt, auch, und zwar in grösster Menge, Chlorbaryum; beide Salze lassen sich aber durch Krystallisation nicht trennen, weil sie ziemlich gleiche Löslichkeit in Wasser besitzen. Auch durch Weingeist ist keine genügende Scheidung zu erwarten, denn der chlorsaure Baryt löst sich darin sehr schwer und das Chlorbaryum gar nicht. Ebensowenig bekommt man chlorsauren Baryt, wenn man, auf die beim chlorsauren Kali angegebene Weise, 1 M.-G. Chlorbaryum und 6 M.-G. Kalk mit Chlor behandelt (s. Natrium oxyd. chloricum). Das Verfahren, die Chlorsäure aus dem chlorsauren Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure abzuscheiden und mit Baryt zu sättigen, ist theurer als das im Eingange beschriebene und liefert ein kalihaltiges Präparat.

Vorgang. Wenn schwefelsaures Ammoniak und chlorsaures Kali in wässriger Lösung zusammenkommen, so erfolgt ein Austausch der Bestandtheile, und es bilden sich wiederum zwei auflösliche Salze, chlorsaures Ammoniak und schwefelsaures Kali.

1 M.-G. $NH_4O + SO_3 + HO$ und 1 M.-G. $KO + ClO_5$
bilden:
1 M.-G. $NH_4O + ClO_5$, 1 M.-G. $KO + SO_3$ u. 1 M.-G. HO.

938 Theile krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak erfordern also 1533 Theile chlorsaures Kali. Die beiden neu entstandenen Salze lassen sich durch Weingeist, worin das schwefelsaure Kali unlöslich ist, trennen; bevor diess aber geschieht, muss der grösste Theil des Wassers entfernt werden. Ganz bis zur Trockne darf man nicht abdampfen, denn das chlorsaure Ammoniak würde sich dadurch, unter Zersetzung, theils verflüchtigen, theils in Salmiak verwandeln; die dabei auftretenden flüchtigen Produkte sind, ausser Wasser: Chlor, Stickoxydul und Sauerstoff.

2 M.-G. $NH_4O + ClO_5$ bilden:
1 M.-G. $NH_4 + Cl$, 4 M.-G. HO, 1 M.-G. Cl, 1 M.-G. NO
und 7 M.-G. O.

Selbst beim Abdampfen bis zu dem bezeichneten Punkte ist eine höhere Temperatur als die des Wasserbades sorgfältig zu vermeiden. Demungeachtet lässt sich die Zersetzung eines gewissen Theils chlorsauren Ammoniaks nicht ganz umgehen, die aber bei den angegebenen Vorsichtsmaassregeln nur unbedeutend genannt werden kann. Die durch Behandeln der breiigen Masse mit Weingeist erhaltene Solution wird zur Wiedergewinnung des Weingeistes mit Wasser versetzt und destillirt, und die rück-

ständige wässrige Lösung des chlorsauren Ammoniaks durch ätzende Barytlösung mit Hülfe der Wärme in chlorsauren Baryt und freies Ammoniak umgewandelt.

1 M.-G. $NH_4O + ClO_5$ und 1 M.-G. BaO bilden:

1 M.-G. $BaO + ClO_5 + HO$ und 1 M.G. NH_3.

Da man die Stärke der aus den rohen Materialien (Schwefelbaryum und Kupferoxyd, oder salpetersaurem Baryt und Eisenfeile) frisch bereiteten und concentrirten Barytlösung nicht genau kennt, so lässt sich auch die Quantität der erforderlichen Barytlösung zum Voraus nicht bestimmen. Um alle Chlorsäure an den Baryt zu binden, muss von letzterm ein Ueberschuss genommen werden, der sich, wenn kein Ammoniak mehr entweicht, an der alkalischen Reaction der Flüssigkeit erkennen lässt, und in sofern ohne allen Nachtheil ist, weil er während des Abdampfens zur Trockne durch den Einfluss der Luft ganz oder grösstentheils in unlöslichen kohlensauren Baryt übergeht. Sollte das Salz beim Wiederauflösen noch alkalisch reagiren, also noch ätzenden Baryt enthalten, so genügt ein Strom von Kohlensäure, um auch diesen in unlöslichen kohlensauren Baryt zu verwandeln. Des kohlensauren Baryts kann man sich zur Zersetzung des chlorsauren Ammoniaks nicht bedienen, denn dieses wird davon fast gar nicht zersetzt. — Aus den oben angeführten Gründen enthält das zur Zersetzung mittelst Baryt vorbereitete chlorsaure Ammoniak stets eine geringe Menge Salmiak, der also die Bildung von ein wenig Chlorbaryum veranlasst, welches jedoch beim Krystallisiren in die letzte Mutterlauge übergeführt wird.

Der wiedergewonnene Weingeist besitzt (wegen Zersetzung einer kleinen Menge chlorsauren Ammoniaks während der Destillation und Einwirkung des dabei auftretenden Chlors) gewöhnlich einen schwach chlorätherartigen Geruch und eine saure Reaction, lässt sich aber doch zu manchen Zwecken wieder benutzen, z. B. zur Darstellung des Spiritus salis dulcis.

Prüfung. Der chlorsaure Baryt krystallisirt in farblosen, vierseitigen Säulen, ist geruchlos und schmeckt stechend salzig, etwas kühlend. An der Luft bleibt er unverändert; in der Hitze verliert er erst sein Wasser, schmilzt dann, entwickelt unter Schäumen Sauerstoff, dessen letzter Antheil zuweilen unter schwacher Explosion entweicht, wird wieder trocken, und ist nun vollständig in Chlorbaryum verwandelt, welches erst in stärkerer Glühhitze in Fluss geräth, ohne sich dabei weiter zu verändern. Er löst sich

in 3 Theilen kaltem und in gleichen Theilen kochendem Wasser auf; die Lösung reagirt neutral. Weingeist von 80 % nimmt davon bei gewöhnlicher Temperatur nur $^1/_{460}$, im Kochen $^1/_{30}$ seines Gewichts auf. — Anhängendes Chlorbaryum erkennt man an der durch salpetersaures Silber entstehenden weissen Trübung; Ammoniaksalz an dem auf Zusatz von Kalilauge sich entwickelnden Geruche; Aetzbaryt an der alkalischen Reaction des Salzes.

Baryum oxydatum nitricum.

(Baryta nitrica. Salpetersaurer Baryt.)

Formel: $BaO + NO_5$.

Bereitung. Schwefelbaryum, welches auf die bei „Baryum chloratum" angegebene Weise bereitet worden ist, schütte man unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe in das 12fache seines Gewichts destillirtes Wasser, welches sich in einem geräumigen irdenen Hafen befindet, und setze nach und nach so lange Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., die noch mit ihrem doppelten Wasser verdünnt ist, hinzu, bis kein starkes Aufbrausen mehr entsteht und die Flüssigkeit das Curcumapapier nur noch schwach bräunt. Ich gebrauchte im Durchschnitt 6 Theile Säure von 1,20 auf das aus 5 Theilen Schwerspath erhaltene Schwefelbaryum. Die übrige Behandlung ist ganz so wie bei Baryum chloratum, d. h. die Salzlauge wird filtrirt, mit Salpetersäure gesättigt, und zur Krystallisation verdunstet. 5 Th. Schwerspath gaben mir durchschnittlich 3 Theile salpetersauren Baryt.

Vorgang. Aehnlich wie bei Baryum chloratum.

1 M.-G. BaS, 1 M.-G. NO_5 und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $BaO + NO_5$ und 1 M.-G. HS.

Auch hier lässt sich die Quantität der zu verbrauchenden Säure, wegen nie ganz vollständiger Reduction des Schwerspaths durch die Kohle, im Voraus nicht bestimmen. Da der salpetersaure Baryt weit schwerer im Wasser löslich ist als der salzsaure, so muss dem Schwefelbaryum gleich anfangs mehr Wasser zugesetzt werden; auch darf man die Salpetersäure nicht concentrirt anwenden, damit sie nicht auf das Schwefelbaryum oxydirend wirke und wieder schwefelsauren Baryt bilde.

Prüfung. Der salpetersaure Baryt krystallisirt in wasserhellen, luftbeständigen Octaëdern und Tetraëdern, ist geruchlos, schmeckt scharf bitterlich, löst sich in 14 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur und in 3 Theilen kochendem auf, auch etwas in Weingeist. In der Hitze schmilzt er, und lässt die Säure nach und nach fahren, welche aber sogleich in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt. Auf Verunreinigungen prüfe man ihn gerade so wie den salzsauren Baryt und ausserdem noch auf Chlorverbindungen durch salpetersaures Silber.

Berberinum muriaticum.

(Salzsaures Berberin, Berberisgelb.)

Formel: $C_{42}H_{18}NO_9 + HCl + HO$.

Bereitung. 25 Theile zerschnittene frische (oder 10 Theile trockne) Berberis-Wurzelrinde koche man 2 Stunden lang mit 100 Theilen Wasser in einem kupfernen Kessel, kolire, presse den Rückstand aus, wiederhole das Auskochen noch zweimal, aber jedesmal nur mit 60 Theilen Wasser, verdampfe die Flüssigkeiten über freiem Feuer bis zum dünnen Sirup, dann in einer ins Wasserbad gesetzten kupfernen Destillirblase bis zur Consistenz eines steifen Extrakts, füge dem noch heissen Extrakte unter beständigem Umrühren 10 Theile Weingeist von 90% hinzu und digerire nach aufgesetztem Helme 1 Tag lang in der Wärme. Nachdem das Ganze noch 2 Tage lang kalt gestanden hat, giesse man den geistigen Auszug von der darunter befindlichen dunkelbraunen Masse klar ab, was leicht und vollständig geschehen kann, und digerire dieselbe noch einmal mit 5 Theilen Weingeist von 90%, giesse beide Auszüge in die vorher gereinigte Blase zurück, setze 2 Theile Wasser hinzu, ziehe so viel Weingeist ab, dass der Rückstand gegen 4 Theile beträgt, und leere die Blase in einen irdenen Hafen aus, welchen man bedeckt an einen kühlen Ort stellt. Gewöhnlich ist schon am folgenden Tage der ganze Auszug zu einer aus lauter feinen gelben Nadeln bestehenden Masse gestockt, man thut aber wohl, mit dem Sammeln des Berberins wenigstens noch 1 Woche zu warten. Es wird dann auf dichte Leinwand gebracht, gut ausgepresst, mit kaltem Wasser angerührt, noch einmal gepresst,

und entweder, zum medicinischen Gebrauch, sogleich in ganz gelinder Wärme getrocknet, oder noch einmal in wenig kochendem Wasser aufgelöst und krystallisirt. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich 1 Proc. vom Gewicht der frischen Rinde.

Die Mutterlaugen liefern unmittelbar durch weiteres Verdunsten kaum noch so viel Berberin, dass es der Mühe lohnte, es zu sammeln; sie enthalten indessen noch einen beträchtlichen Theil davon, welcher sich erst nach jahrelangem Stehen ausscheidet. Man verdunste sie daher in gelinder Wärme bis zum steifen Sirup und bewahre diesen an einem kühlen Orte auf. Nach der angegebenen Frist verdünne man das Extrakt mit der 3—4fachen Menge Wasser, kolire das Berberin ab, reinige es durch Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren, und verarbeite sämmtliche hiebei erhaltene Mutterlaugen auf Oxyacanthin (s. diesen Artikel). — Schneller erhält man das in der Mutterlauge noch befindliche, krystallisirbare Berberin, wenn man sie mit Salzsäure bis zur starksauren Reaction versetzt, einige Tage stehen lässt, die gebildete breiige Masse presst, mit kaltem Wasser wäscht, den Pressrückstand in heissem Wasser löst, die saure Reaction mit etwas Ammoniak abstumpft und die Lösung zum Krystallisiren in die Kälte stellt.

Vorgang. Das Berberin ist nicht, wie man früher annahm, ein säureähnlicher Farbstoff, sondern ein wahres Alkaloid, es befindet sich in dem Berberitzenstrauche (Berberis vulgaris L.) als salzsaures Salz (wenigstens erhält man es auf die eben angegebene Weise als solches), und ertheilt den damit imprägnirten Pflanzentheilen eine schöne gelbe Farbe, ist aber nicht überall in gleicher Menge verbreitet. Die Wurzelrinde enthält es am reichlichsten, eignet sich daher am besten zu seiner Darstellung; die zweckmässigste Zeit ihrer Einsammlung scheint der Monat August zu seyn. Durch das Wasser wird, ausser dem Farbstoff, noch eine grosse Quantität Extraktivstoff ausgezogen; um denselben zu entfernen, ist die Behandlung mit starkem Weingeist vorgeschrieben, welcher hauptsächlich nur das Berberin auflöst. Die weitere Reinigung des Berberins beruht auf seiner ausserordentlichen Leichtlöslichkeit in heissem Weingeist oder Wasser, und seiner Schwerlöslichkeit in diesen Mitteln in der Kälte.

Prüfung. Das reine salzsaure Berberin ist ein lockeres schön hellgelbes, fein krystallinisches (aus seidenglänzenden Nadeln bestehendes) Pulver, ohne Geruch, von starkem, reinem und an-

haltendem bitterm Geschmack. Wasser löst davon bei gewöhnlicher Temperatur nur $^1/_{500}$, Weingeist von 80% nur $^1/_{250}$, beide aber nehmen es in der Siedhitze fast in jedem Verhältniss auf. In Aether ist es unlöslich. Es ist nicht flüchtig, sondern zersetzt sich in der Hitze unter Bildung empyreumatischer, alkalisch reagirender Dämpfe, und Zurücklassung einer schwer, aber vollständig einzuäschernden Kohle.

Beryllium oxydatum.

(Beryllia. Berylliumoxyd, Beryllerde.)

Formel: BeO.

Bereitung. Aus dem Beryll. 1 Theil dieses Minerals in feingepulvertem und geschlämmtem Zustande menge man innig mit 3 Theilen kohlensaurem Kali, drücke das Gemenge in einen irdenen oder besser platinenen Tiegel, stelle letzteren in einen irdenen, bedecke den Tiegel mit einem Ziegelsteine, setze ihn in einen gutziehenden Windofen und gebe eine wenigstens zweistündige Weissglühhitze. Die, je nach der Quantität des Gemenges, entweder vollständig geschmolzene oder zusammengesinterte Masse löse man durch Kochen mit Wasser auf, übersättige die Lösung mit roher Salzsäure, dampfe zur Trockne ab, befeuchte die Masse mit Salzsäure, giesse nach 1 Stunde Wasser hinzu, filtrire und präcipitire die klare Flüssigkeit mit Aetzammoniak im Ueberschuss. Den dadurch erhaltenen gelblichweissen Niederschlag sammle man auf einem Filter, wasche ihn mit heissem Wasser vollständig aus, bringe ihn vom Filter in eine porcellanene Schale, erwärme dieselbe gelinde im Sandbade, giesse unter beständigem Umrühren des Breies so lange Aetzkalilauge hinzu, bis sich fast alles aufgelöst hat und nur noch ein geringer brauner Rückstand vorhanden ist, entferne die Schale vom Feuer, verdünne ihren Inhalt mit der doppelten Menge Wasser, lasse den braunen Rückstand in einer verschlossenen Flasche ablagern, dekantire und filtrire, setze dem Filtrat noch das Sechsfache seines Gewichts Wasser hinzu, bringe die Flüssigkeit zum Sieden und erhalte sie darin $^1/_2$ Stunde lang. Den durch das Kochen entstandenen Niederschlag sammle man nach dem Absetzen und Dekantiren der über-

stehenden Lauge auf einem Filter, wasche ihn mit heissem Wasser aus, trockne und glühe ihn. Auf 1 Th. Beryll und 3 Th. kohlensaures Kali (gereinigte Potasche) gebrauchte ich gegen 6 Th. Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht, $1\frac{1}{4}$ Th. Ammoniakliquor von 0,960 und 1 Th. Kalilauge von 1,333. Die Ausbeute an reiner Beryllerde betrug im günstigsten Falle $\frac{1}{10}$ vom Gewicht des Minerals.

Vorgang. Der Beryll ist ein Doppelsalz von kieselsaurer Beryllerde und kieselsaurer Thonerde mit geringen Antheilen Eisen und Mangan. Der Gehalt an Beryllerde beträgt darin 13 Proc., die Thonerde $17\frac{1}{2}$ Proc. In Säuren löst er sich nicht auf, muss daher durch Alkalien, und zwar in der Glühhitze, aufgeschlossen werden. Damit diess möglichst vollständig geschehe, muss das Mineral ins feinste Pulver verwandelt, das kohlensaure Kali in bedeutendem Ueberschusse genommen, und starke, anhaltende Hitze angewandt werden. Demungeachtet bleibt bei Bearbeitung grösserer Menge fast immer ein Theil der Verbindung unzersetzt, was indessen für den vorliegenden Zweck und bei der Billigkeit des Materials von keiner Bedeutung ist. Beim Schmelzen trennt sich die Kieselsäure von den Erden und tritt an das Kali, welches seinerseits die Kohlensäure (die unter Aufblähen entweicht) verliert. Die geschmolzene Masse besitzt gewöhnlich eine grüne Farbe, welche von mangansaurem Kali herrührt; das im Mineral befindliche Manganoxydul oder Oxyd verwandelt sich nämlich beim Glühen mit Alkalien, durch Anziehen von Sauerstoff aus der Luft, in Mangansäure = MnO_3, welche ihrer Verbindung mit Alkali eine grüne Farbe verleihet. Durch Behandlung der Masse mit Wasser löst sich kieselsaures Kali und das mangansaure Kali auf; beide aber zersetzen sich auf Zusatz von Salzsäure, die Kieselsäure scheidet sich grösstentheils ab, das Kali wird zu Chlorkalium, und aus der Mangansäure wird unter Entwicklung von Chlor: Manganchlorür.

1 M.-G. MnO_3 und 3 M.-G. ClH bilden:
1 M.-G. $MnCl$, 3 M.-G. HO und 2 M.-G. Cl.

Zu gleicher Zeit werden aber auch durch die Salzsäure die Thonerde, Beryllerde und das Eisenoxyd aufgelöst. Aus dieser sauren Auflösung schlägt Aetzammoniak die Thonerde, Beryllerde und das Eisenoxyd als eine voluminöse Masse nieder, welche von concentrirter Aetzkalilauge, bis auf das Eisenoxyd, vollständig aufgenommen wird. Die nun folgende Operation gründet sich

auf die Eigenschaft der Beryllerde, aus ihrer verdünnten Auflösung in Aetzkali beim Kochen vollständig niederzufallen, während die Thonerde aufgelöst bleibt. Durch Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags entweicht das Hydratwasser.

Prüfung. Die reine geglühte Beryllerde ist ein schneeweisses, lockeres Pulver, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in kohlensaurer und ätzender Kalilauge, vollkommen löslich in heisser Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure. Die saure Auflösung giebt mit Aetzkali einen weissen voluminösen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels vollkommen wieder auflösen muss; bleibt dabei ein brauner Rückstand, so ist die Erde mit Eisenoxyd verunreinigt. Wird die kalinische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und gekocht, so muss sich die Beryllerde vollständig niederschlagen; giebt hingegen die über dem entstandenen Niederschlage befindliche Lauge auf Zusatz von Salmiak, besonders in der Wärme, eine Trübung, so ist Thonerde zugegen. Letztere wird nämlich ihres Auflösungsmittels, des Kalis, durch den Salmiak beraubt, indem Chlorkalium und freies Ammoniak entstehen. Auch mit kohlensaurem Ammoniak giebt die Auflösung der Beryllerde in Säuren einen Niederschlag, der sich im Uebermaass des erstern vollständig wieder auflösen muss.

Bismuthum oxydatum nitricum basicum.

(Bismuthum nitricum praecipitatum, Magisterium bismuthi. Basisch salpetersaures Wismuthoxyd, Wismuthweiss.)

Formel: $4\ Bi_2O_3 + 3\ NO_5 + 9\ HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht giesse man in einen gläsernen Kolben, welcher nur zur Hälfte davon angefüllt wird, setze *nach und nach* metallisches Wismuth in linsengrossen Stückchen hinzu, mit der Vorsicht, dass nicht eher eine neue Portion eingetragen wird, bis die vorige verschwunden ist; stelle, wenn keine merkliche Einwirkung mehr stattfindet, den Kolben auf warmen Sand, und fahre mit dem Zusatz von Metall so lange fort, bis dasselbe nicht mehr angegriffen wird, sondern sich mit einer weissen Decke be-

schlägt. 4 Theile Säure von der angegebenen Stärke lösen etwas über 1 Theil Metall auf. Die gewöhnlich gelblich-grün gefärbte Auflösung vermische man mit der Hälfte ihres Gewichts reinen Wassers, befreie sie durch Absetzenlassen, Dekantiren und Filtriren von den darin schwimmenden grauen Flocken und den nicht mehr gelösten Metallstückchen, und giesse sie unter beständigem Umrühren in eine das Gewicht der verbrauchten Säure sechszehnmal übersteigende Menge lauwarmen reinen Wassers. Nachdem sich der dadurch entstandene Niederschlag gesetzt hat, dekantire man die überstehende saure Flüssigkeit, bringe den weissen Brei auf ein Filtrum, spüle, nach dem Abtropfen, das im Gefäss Hängengebliebene noch mit so viel Wasser, als die ursprüngliche mit Wasser verdünnte Auflösung des Metalls betrug, auf das Filtrum, breite letzteres, wenn nichts mehr abläuft, auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier aus, lasse den Niederschlag entweder an der Sonne oder in ganz gelinder Wärme austrocknen und bewahre ihn in einem verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt beinahe ebensoviel, als Metall aufgelöst worden war.

Sollte das Wismuth arsenhaltig seyn (wovon man sich leicht durch das Löthrohr überzeugt), so muss die salpetersaure Auflösung mit ätzender Kalilauge im Ueberschuss gekocht, der dadurch entstandene gelbe Niederschlag von Wismuthoxyd gut ausgewaschen, wieder in Salpetersäure aufgelöst, und die Lösung, wie angegeben, durch Wasser präcipitirt werden.

Vorgang. Das Wismuthmetall wird von der Salpetersäure sehr lebhaft angegriffen und aufgelöst; ein Theil Säure zerlegt sich dabei in Sauerstoff, welcher das Metall oxydirt, und in entweichendes Stickoxydgas = NO_2, das aber aus der Luft sogleich wieder Sauerstoff anzieht und gelbbraune Dämpfe von Untersalpetersäure = NO_4 bildet. Das oxydirte Metall verbindet sich mit der übrigen, nicht zerlegten Salpetersäure.

2 M.-G. Bi und 4 M.-G NO_5 bilden:

1 M.-G. $Bi_2O_3 + 3\ NO_5$ und 1 M.-G. NO_2; ferner

1 M.-G. NO_2 und 2 M.-G. O bilden: 1 M.-G. NO_4.

2600 Theile Wismuth bedürfen demnach 2700 Th. wasserfreie oder 10,000 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht (mit 27 Proc. Säure), was mit dem oben angegebenen Verhältnisse übereinstimmt. Der grössere Theil des Metalls kann ohne Unterstützung von Wärme aufgelöst werden, was noch den Vortheil

gewährt, dass keine Säure unbenutzt verloren geht; erst dann, wenn in der Kälte keine Einwirkung mehr stattfindet, erwärme man den Kolben. Das Eintragen des Metalls muss desshalb nach und nach geschehen, weil die Einwirkung sonst leicht so stürmisch werden könnte, dass der Kolben springt oder die Säure heraussteigt, und weil, besonders wenn die Säure schon zum Theil gesättigt ist, ein Niederschlag von basischem Salz entstehen würde, der, einmal gebildet, nur schwierig durch viel Säure wieder aufzulösen ist. Die gelblich-grüne Farbe der Auflösung rührt von dem Eisen- und Kupfergehalt des Wismuths her, und die während des Auflösens sich ausscheidenden grauen Flocken sind Schwefel (welcher als Schwefelwismuth vorhanden war), zu dessen Abscheidung das Verdünnen mit Wasser, Absetzen und Filtriren erforderlich ist. Kommt die klare Auflösung mit einer grössern Menge Wasser in Berührung, so zerfällt sie in ein basisches Salz, welches als schneeweisses, silberglänzendes, krystallinisches Pulver niederfällt, und in ein saures, welches aufgelöst bleibt. Die Quantität des Niederschlags wächst mit der des zugesetzten Wassers, bis sie endlich, wenn vom Wasser das 16fache der Säure verbraucht ist, ihr Ziel erreicht, d. h. bis alles neutrale Salz in basisches und saures zersetzt ist. Der Niederschlag hat daher von Anfang bis zu Ende ein und dieselbe Zusammensetzung, nämlich, wie Dulk nachgewiesen hat, $Bi_2O_3 + NO_5 + 2HO$, und der Process lässt sich folgendermaassen übersehen:

4 M.-G. $Bi_2O_3 + 3NO_5$ und xHO bilden:

3 M.-G. $Bi_2O_3 + NO_5 + 2HO$ u. 1 M.-G. $Bi_2O_3 + 9NO_5 + xHO$.
Niederschlag. Saure Auflösung.

10400 Theile (8 M.-G.) Wismuth müssten also, jeden möglichen Verlust abgerechnet, 11400 Theile Niederschlag liefern. Diese Menge kann aber, wenn man die Vorschriften der Pharmakopöen befolgt, nie erzielt werden, denn sie lassen den Niederschlag, nach dem Abgiessen der überstehenden sauren Lauge, nochmals mit reinem Wasser auswaschen und dann erst trocknen. Das Auswaschen führt aber eine neue Zersetzung des basischen Salzes herbei, indem etwas Wismuthoxyd und eine verhältnissmässige grössere Menge Salpetersäure davon getrennt werden und ein noch basischeres Salz zurückbleibt. Wird nur so weit ausgewaschen, wie es oben von mir angegeben ist, so hat das Präparat die im Eingange dieses Artikels aufgestellte Formel

$= 4\ Bi_2O_3 + 3\ NO_5 + 9\ HO$ und enthält in 100 Theilen 79,5 Bi_2O_3, 13,5 NO_5 und 6,9 HO. Durch ferneres Waschen verändert es sich noch mehr, so dass am Ende nichts als Wismuthoxyd zurückbleibt. Es ist daher ganz fehlerhaft, so lange auszuwaschen, als das Waschwasser noch sauer reagirt.

Das Abdampfen der Wismuthauflösung zur Krystallisation vor dem Präcipitiren, um mehr Niederschlag zu bekommen, kann ich nicht empfehlen; es ist eine sehr lästige Arbeit und der dabei zu erwartende Gewinn nicht so gross, als man glauben möchte.

Die saure Flüssigkeit, welche von dem Wismuthniederschlage getrennt ist, enthält auch die fremden Metalle, als Eisen, Kupfer, Blei etc. Sie wird nebst dem Waschwasser mit Kalkhydrat gefällt und das dadurch gewonnene Wismuthoxydhydrat $= Bi_2O_3 + HO$ zu einer neuen Bereitung des Magisterii aufgehoben.

Mitunter enthält das Wismuth Arsen, und dann ist man genöthigt, um ein reines Präparat zu bekommen, einen Umweg einzuschlagen, denn merkwürdigerweise wird durch Wasser das Arsen mit dem Wismuth niedergeschlagen. Aetzendes Kali löst nämlich die arsenige Säure leicht auf und lässt das Wismuthoxyd rein zurück, welches dann, wie das Metall behandelt, d. h. wieder aufgelöst und mit Wasser gefällt wird. Das dabei als Nebenprodukt gewonnene salpetersaure Kali kann zur Bereitung der Salpetersäure aufgehoben werden.

Prüfung. Das Magisterium bismuthi erhält man aus der kalten salpetersauren Auflösung als schneeweisses, silberglänzendes, krystallinisches Pulver, welches sich unter starker Vergrösserung als ein Aggregat meist wasserheller Prismen zeigt. Es ist geruch- und geschmacklos. Am Sonnenlichte erleidet es keine Veränderung seiner Farbe. In der Hitze wird es, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung von Salpetersäure und Wasser erst gelb, dann braun; beim Erkalten verschwindet die braune Farbe wieder und wird citronengelb (reines Oxyd). Durch Schütteln mit Wasser wird dem Präparate etwas Säure und Oxyd entzogen und eine noch basischere Verbindung, welche zurückbleibt, gebildet; das Wasser nimmt zugleich eine saure Reaction an und erhält die Eigenschaft, Indigosolution zu entfärben. In verdünnter Salpetersäure muss es sich leicht und ruhig auflösen; entsteht ein Brausen, so ist eine kohlensaure Verbindung zugegen, entweder kohlensaures Wismuthoxyd oder kohlensaurer Kalk, welche beide schon in dem käuflichen gefunden worden sind. Der

Kalk wird entdeckt, wenn nach dem Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak und Abscheiden des dadurch entstandenen Niederschlags kleesaures Ammoniak in der abfiltrirten Flüssigkeit eine Trübung erzeugt. Eine Verfälschung mit Zinkoxyd erweist sich, wenn die salpetersaure Lösung mit überschüssiger Kalilauge erhitzt, filtrirt und zu dem Filtrate Schwefelammonium getröpfelt wird, an dem durch eben genanntes Reagens entstehenden weissen flockigen Niederschlage von Schwefelzink. Giebt die salpetersaure Auflösung mit salpetersaurem Silber einen weissen, am Lichte violett werdenden Niederschlag, so ist Salzsäure vorhanden, die entweder von der Anwendung unreiner Salpetersäure oder unreinen Wassers bei der Darstellung herrührt. Aus derselben Ursache kann Schwefelsäure zugegen seyn; salpetersaurer Baryt erzeugt dann einen Niederschlag. Entsteht durch schwefelsaures Natron eine weisse Trübung, so deutet dieselbe auf Blei, was zuweilen im käuflichen Wismuth vorkommt, und, bei Anwendung gemeinen (Schwefelsäure haltigen) Wassers zur Präcipitation, in das Präparat gelangt. Wird die salpetersaure Auflösung des Präparats durch Schwefelcyankalium roth, so enthält sie Eisenoxyd; es entsteht nämlich rothes Schwefelcyaneisen, welches aufgelöst bleibt.

1 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\ NO_5$ und 3 M.-G. $KCyS_2$ bilden:
1 M.-G. $2\ Fe + 3\ CyS_2$ und 3 M.-G. $KO + NO_5$.

Entsteht durch Ammoniak im Ueberschuss, ausser einem weissen Niederschlage, auch eine blaue Färbung, so ist Kupferoxyd zugegen. — Bei Anwendung des salpetersauren Silbers, salpetersauren Baryts und schwefelsauren Natrons hat man zu beachten, dass Wasser allein schon die salpetersaure Lösung des Präparats weiss trüben kann, daher die wässrigen Lösungen jener Reagentien nur tropfenweise zugesetzt werden dürfen. — Eine Verunreinigung mit arseniger Säure lässt sich, wegen der Gegenwart der Salpetersäure, auf Kohle nicht gut entdecken, sicher dagegen mit Hülfe des Marsh'schen Apparates (s. Acid. muriat.), wenn man einige Messerspitzen voll Magisterium mit metallischem Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Sollte, was indessen selten oder nie vorkommen dürfte, das Präparat durch längeres Stehen am Lichte grau werden, so wäre daraus zu schliessen, dass es Silber enthielte. Das Grauwerden kann aber weit eher durch eine andere Ursache bedingt werden, nämlich durch Schwefelwasserstoff haltige Dünste, wenn das Gefäss nicht gut verschlos-

sen ist; die Färbung rührt dann von gebildetem Schwefelwismuth her.

Bismuthum oxydatum valerianicum.

(Baldriansaures Wismuthoxyd.)

Formel: $3\ Bi_2O_3 + 2\ C_{10}H_9O_3 + 4\ HO$.

Bereitung. 4 Theile Magisterium bismuthi reibe man mit 24 Theilen destillirten Wassers zu einem feinen Breie an, erwärme denselben gelinde und füge in kleinen Portionen Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. so lange hinzu, bis eine klare Lösung entstanden ist, wozu etwa 16 Theile Säure erforderlich sind. Nach dem Erkalten setze man der Solution $1^1/_6$ Theil Baldriansäure (das dreifache Hydrat), hierauf so lange krystallisirtes kohlensaures Natron im gepulverten Zustande (oder eine concentrirte Lösung dieses Salzes) hinzu, bis sie nur noch schwach sauer reagirt (etwas über 12 Theile Natronsalz werden dazu ausreichen), lasse den entstandenen Niederschlag absetzen, sammele ihn auf einem Filter, wasche ihn mit Wasser vollständig aus und trockne ihn in gelinder Wärme. 4 Th. Magisterium bismuthi liefern etwas über 6 Theile Ausbeute.

Vorgang. Die chemische Constitution des Magist. bismuthi ist aus dem vorigen Artikel zu ersehen. Wird eine salpetersaure Auflösung desselben, welche die nöthige Menge Baldriansäure enthält, mit kohlensaurem Natron gesättigt, so fällt alles Wismuthoxyd in Verbindung mit der Baldriansäure und Wasser als überbasisches Salz nieder, während in der Auflösung alle Salpetersäure an Natron gebunden bleibt.

3 M.-G. $4\ Bi_2O_3 + 3\ NO_5 + 9\ HO$, 66 M.-G. NO_5, 8 M.-G. $C_{10}H_9O_3 + 3\ HO$ und 75 M.-G. $NaO + CO_2 + 10\ HO$

bilden:

4 M.-G. $3\ Bi_2O_3 + 2\ C_{10}H_9O_3 + 4\ HO$, 75 M.-G. $NaO + NO_5$, 75 M.-G. CO_2 und 785 M.-G. HO.

43914 Theile Magister. bismuthi in 164818 Theile Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht (worin 44550 Theile wasserfreie) gelöst, erfordern daher 12000 Theile Baldriansäure-Trihydrat und 134250 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron; was mit den oben angegebenen Mengenverhältnissen übereinstimmt. Bei hin-

reichendem Zusatze von Natronsalz bleibt in der überstehenden Flüssigkeit keine Spur Wismuth aufgelöst; gegentheils muss man sich aber auch vor einem Ueberschusse des Salzes hüten, denn sonst erleidet das gebildete baldriansaure Wismuthoxyd wiederum eine partielle Zersetzung. Das käufliche Wismuthmetall darf wegen seines Gehalts an fremden Metallen nicht direkt zur Darstellung dieses Präparats genommen werden.

Prüfung. Das baldriansaure Wismuthoxyd ist ein schneeweisses, lockeres, schuppigkrystallinisches Pulver von dem starken specifischen Geruche der baldriansauren Salze. In einem porcellanenen Tiegel langsam erhitzt, färbt es sich unter gleichzeitigem Geruche von Baldriansäure und Buttersäure, und ohne zu schmelzen oder die Form zu ändern, schwärzlich, hierauf grünlich gelb, endlich bräunlich gelb, und beim Erkalten geht die letztere Farbe in die citronengelbe des reinen Wismuthoxyds über. Das Auftreten der Buttersäure lässt sich durch die Trennung zweier Mischungsgewichte Kohlenstoff und Wasserstoff von der Baldriansäure erklären.

1 M.-G. $C_{10}H_9O_3$ = 1 M.-G. $C_8H_7O_3$ und 2 M.-G. CH.

Erhitzt man das Salz rasch im Tiegel, so erfolgt nach dem Schwarzwerden insofern Schmelzung, als das reducirte Wismuth in Fluss geräth. Mit kaltem Wasser benetzt es sich ebenso schwierig, als das baldriansaure Eisenoxyd, heisses Wasser zeigt keine zersetzende Einwirkung (während das Eisensalz davon vollständig zersetzt wird), löst auch keine Spur davon auf. Mineralsäuren lösen es leicht auf. Wenn es mit Magister. bismuthi verfälscht ist, so entwickelt es beim Erhitzen mit Kupferfeile und conc. Schwefelsäure in einer unten geschlossenen Glasröhre braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure.

Bromum chloratum.

(Bromchlorid, Chlorbrom.)

Formel: $BrCl_3 + xHO$.

Bereitung. In eine mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche, welche mindestens das sechzigfache Gewicht des darin zu behandelnden Broms zu fassen fähig ist, bringe man 1 Theil Brom und 3 Theile Wasser, stelle die Flasche in kaltes Wasser, und

leite so lange Chlorgas hinein, bis das Brom vollständig aufgelöst ist. Das dazu erforderliche Chlor entwickelt man aus einem Gemenge von $2^1/_2$ Theilen Kochsalz, $2^1/_2$ Theilen Braunstein, 7 Theilen conc. Schwefelsäure und 7 Th. Wasser, und die Gasleitungsröhre senkt man nur so weit in die Flasche, dass sie durch die halbe Höhe der über dem Brom stehenden Wassersäule reicht. Wenn alles Brom verschwunden ist, d. h. der Flascheninhalt eine homogene rothgelbe Flüssigkeit bildet, unterbricht man den Gasstrom, setzt der Flüssigkeit noch so viel Wasser hinzu, dass ihr Gewicht 60 Theile beträgt, und bewahrt sie an einem kühlen dunkeln Orte auf.

Vorgang. Kommen Kochsalz (Chlornatrium), Braunstein (Mangansuperoxyd) und Schwefelsäure zusammen, so tritt die Hälfte des Sauerstoffs des Braunsteins an das Natrium, das Natron vereinigt sich mit 2 M.-G. Schwefelsäure zu saurem schwefelsaurem Natron, das gebildete Manganoxydul mit 1 M.-G. Schwefelsäure, und das nun freie Chlor entweicht.

1 M.-G. $NaCl$, 1 M.-G. MnO_2 und 3 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:
1 M.-G. $KO + 2\ SO_3 + HO$, 1 M.-G. $MnO + SO_3$, 1 M.-G. Cl
und 2 M.-G. HO.

731 Theile Chornatrium erfordern also 545 Theile Mangansuperoxyd und 1839 Theile Schwefelsäurehydrat. Die vorgeschriebene grössere Menge Braunstein hat ihren Grund in der Unreinheit desselben.

Gemäss der im Eingange gegebenen Formel des Bromchlorids bedürfen 1000 Theile Brom 1330 Theile Chlor. $2^1/_2$ Th. Chlornatrium liefern $1^1/_2$ Th. Chlor, welche also vollständig ausreichen, um 1 Theil Brom in Bromchlorid $= BrCl_3$ zu verwandeln. In Folge der Abkühlung setzt sich zuweilen während des Einleitens des Chlors Chlorbrom krystallinisch ab, welches aber sofort wieder verschwindet, wenn die Verdünnung vorgenommen wird.

Prüfung. Das concentrirte Chlorbrom ist eine dunkelrothgelbe, das auf die angegebene Weise verdünnte eine dunkelgoldgelbe, scharf chlor- und bromartig riechende, das Lackmuspapier bleichende Flüssigkeit. Am Lichte verliert es nach und nach seine Wirksamkeit, indem es das Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff entweicht und dessen Wasserstoff an die beiden Salzbilder tritt.

Brucinum.

(*Brucin, Caniramin.*)

Formel: $C_{46}H_{26}N_2O_8 + 10\ HO = \overset{+}{Br} + 10\ HO$.

Bereitung. Aus den Brechnüssen (Nuces vomicae). Eine beliebige Menge geraspelter Brechnüsse wird mit dem fünffachen Gewichte Weingeist von 40% in einer kupfernen Blase 1 Tag lang bei gelinder Wärme digerirt, die Masse nach dem Erkalten durch Leinwand geseihet, der Rückstand gepresst und noch zweimal auf dieselbe Weise mit Weingeist behandelt. Sämmtliche Auszüge gebe man in die gereinigte Blase zurück, ziehe den Weingeist davon ab, giesse die rückständige braune Flüssigkeit in einen kupfernen Kessel, verdunste sie noch so weit, bis ihr Gewicht dem der angewandten Brechnüsse ohngefähr gleichkommt, und setze ihr in einem irdenen Hafen so lange eine Auflösung von Bleizucker hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Man bedarf etwa $^1/_{50}$ vom Gewichte der Brechnüsse essigsaures Blei. Den Niederschlag filtrire man ab, die Flüssigkeit verdampfe man bei gelinder Wärme auf die Hälfte, setze ihr nach dem Erkalten $^1/_{50}$ vom Gewicht der Brechnüsse gebrannte Magnesia hinzu, lasse das Ganze unter fleissigem Umrühren wenigstens 1 Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bringe dann auf ein Filtrum, wasche den Inhalt des letztern mit wenig Wasser einmal aus und trockne ihn. Nachdem derselbe zerrieben worden, ziehe man ihn dreimal mit Weingeist von 80% in der Wärme aus und destillire von den vereinigten, klaren Tincturen in einer Retorte so viel ab, dass ohngefähr $^1/_{50}$ vom Gewicht der Brechnüsse zurückbleibt. Man wird jetzt am Boden der Retorte eine weisse Kruste und darüber eine gelbliche Flüssigkeit finden. Die überstehende Flüssigkeit wird vorsichtig abgegossen, die Kruste mit Weingeist von 40% aufgeweicht, auf ein Filtrum gebracht, mit dem zum Ausspülen der Retorte verwendeten Weingeist (von derselben Stärke) und dann noch so lange ausgewaschen, bis das Abtröpfelnde auf Zusatz von Salpetersäure sich nicht mehr roth färbt. Die in dem Filtrum befindliche weisse Masse wird getrocknet und als Strychnin aufgehoben, sämmtliche geistige Flüssigkeiten aber werden zur Reindarstellung des Brucins folgendermaassen behandelt.

Man setzt ihnen $^1/_{50}$ vom Gewicht der Brechnüsse gepulvertes saures kleesaures Kali hinzu, dampft vorsichtig zur Trockne

ab (sollte der Rückstand zähe bleiben, so füge man etwas Kohlenpulver hinzu), reibt die trockne Masse fein, schüttelt sie mit der vierfachen Menge absoluten Weingeists in einem verschlossenen Glase, wo möglich bei 0° Temperatur, 2 Tage lang, bringt auf ein Filtrum, wäscht den Rückstand so lange mit Weingeist von derselben Stärke, bis er wasserhell abläuft, löst ihn in warmem Wasser auf, erwärmt die Lösung so lange, bis jede Spur Weingeist verflüchtigt ist, und schüttelt sie mit $^1/_{100}$ vom Gewicht der Brechnüsse gebrannter Magnesia mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf sammelt man den unlöslichen Theil auf einem Filtrum, digerirt ihn, nachdem alles Flüssige möglichst vollständig abgelaufen ist, mit Weingeist von 90%, filtrirt und süsst mit Weingeist aus. Die geistige Lösung verdunstet man vorsichtig auf ein geringes Volumen und stellt sie in die Kälte. Es wird sich am Boden der Abrauchschale bald eine ölähnliche Schicht bilden, die nach und nach zu einer krystallinischen Masse erstarrt; man trocknet dieselbe, nach Entfernung der weiter einzudampfenden Mutterlauge, in ganz gelinder Wärme aus. Um grössere Krystalle zu bekommen, löse man das Brucin noch einmal in der geringsten Menge Alkohol von 90%, und überlasse die Lösung dem freiwilligen Verdunsten. — Die Ausbeute beträgt von 10 Pfund (à 16 Unzen) Krähenaugen 6 Drachmen Brucin und ebensoviel Strychnin.

Vorgang. Das Brucin (sowie das Strychnin) befindet sich in den Brechnüssen an eine Säure gebunden, deren Natur indessen noch nicht genau ermittelt ist; nach Einigen soll es eine eigenthümliche Säure (Igasursäure), nach Andern Milchsäure seyn. Schwacher Weingeist zieht beide Salze, nebst Extraktivstoff, aus. Bleizucker schlägt aus den vom Weingeist befreieten Auszügen einen grossen Theil Farbstoff, welcher an das Bleioxyd tritt, nieder, während die Essigsäure des Bleizuckers frei wird. Die gebrannte Magnesia sättigt eines Theils die freie Säure, andern Theils zerlegt sie die Salze der Alkaloide, verbindet sich auch mit deren Säure, und schlägt auf diese Weise die Alkaloide, welche im isolirten Zustande vom Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen werden, nieder. Aus dem durch das Schütteln mit der Magnesia gebildeten Niederschlage zieht Weingeist die Alkaloide, mit Zurücklassung der überschüssig zugesetzten Magnesia. Beim Abdestilliren des Weingeistes fällt das Strychnin zuerst heraus und in der Mutterlauge bleibt fast nur Brucin.

Letzteres ist aber noch durch Farbstoff verunreinigt, zu dessen Entfernung das saure kleesaure Kali dient; es verwandelt nämlich das Brucin in kleesaures Brucin, welches sich bei 0° nicht in absolutem Weingeist auflöst, aber den begleitenden Farbestoff abgiebt. Die nun folgende Behandlung des vom absoluten Weingeist nicht gelösten Rückstandes mit Magnesia u. s. w. bedarf nach dem Vorhergehenden keiner weitern Erklärung.

Prüfung. Das Brucin krystallisirt bei langsamem Verdunsten in farblosen vierseitigen Säulen, die aber häufig einen Stich ins Gelbe haben, und durch längeres Liegen an der Luft eine undurchsichtige weisse Oberfläche bekommen. In der Hitze schmilzt es unter Verlust seines Wassers und bildet dann nach dem Erkalten eine nicht krystallinische, wachsartige Masse, die in noch höherer Temperatur ohne Rückstand verbrennen muss. Kaltes Wasser löst vom Brucin $^1/_{800}$; Weingeist, selbst schwacher, nimmt es leicht auf. Die Lösungen schmecken unerträglich bitter. Aether äussert keine Wirkung darauf. In Chlorwasser löst sich das Brucin vollständig (unter Zersetzung) mit rosenrother Farbe auf, die durch Zusatz von Ammoniak ins Schmutziggelbe übergeht. Salpetersäure löst dasselbe (gleichfalls unter Zersetzung) mit lebhaft rother Farbe auf; die Färbung geht durch Erwärmen ins Gelbe über, und setzt man nun Zinnchlorür hinzu, so entsteht sogleich eine purpur-violette Färbung und ein gleichfarbiger Niederschlag. Die Gegenwart des Strychnins im Brucin erkennt man, wenn das Alkaloid in Weingeist aufgelöst, die Auflösung mit einer geistigen Auflösung der Indigbittersäure versetzt, und der durch Absetzenlassen und Dekantiren von der überstehenden Flüssigkeit befreiete gelbe Niederschlag mit Essigsäure übergossen wird. Löst er sich vollständig darin auf, so ist das Brucin frei von Strychnin, bleibt aber ein Rückstand, so ist das Brucin Strychninhaltig. Die Natur der durch die Indigbittersäure bewirkten Niederschläge ist bis jetzt noch nicht ermittelt.

Cadmium oxydatum carbonicum.

(Kohlensaures Cadmiumoxyd.)

Formel: $CdO + CO_2$.

Bereitung. Zu einer beliebigen Menge Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht, welche sich in einem gläsernen Kolben be-

findet, setze man so lange zerschnittenes metallisches Cadmium, als dasselbe noch aufgelöst wird. Die Einwirkung bedarf der Unterstützung durch Wärme nicht. 1 Th. Cadmium löst sich in 5 Theilen Säure von der angegebenen Stärke auf. Die Auflösung verdünne man mit ihrem zehnfachen Volum destillirten Wassers und setze so lange zerriebenes kohlensaures Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Fast $1^1/_2$ Theile dieses Salzes werden dazu erfordert. Den Niederschlag sammle man, nachdem er sich gesetzt hat, auf einem Filter, wasche ihn mit destillirtem Wasser aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Er wird beinahe 3 Theile betragen.

Vorgang. Die Salpetersäure löst das Cadmium schon in der Kälte mit der grössten Leichtigkeit, unter Entwicklung von braungelben Dämpfen, auf. Die Dämpfe rühren daher, dass ein Theil Säure 3 M.-G. Sauerstoff zur Oxydation des Metalls abgiebt, das dadurch entstandene Stickoxydgas $= NO_2$ aber, sobald es mit der Luft zusammentritt, gleich wieder 2 M.-G. Sauerstoff anzieht und Untersalpetersäure $= NO_4$ bildet. Das oxydirte Cadmium vereinigt sich mit der übrigen Salpetersäure.

3 M.-G. Cd und 4 M.-G. NO_5 bilden:

3 M.-G. $CdO + NO_5$ und 1 M.-G. NO_2.

2100 Theile Cadmium bedürfen also 2700 Th. wasserfreie Säure oder 10,000 Theile von 1,20 spec. Gewicht (worin 73 Proc. Wasser). Das gewöhnliche (anderthalbfache) kohlensaure Ammoniak zerlegt sich mit dem salpetersauren Salze unter Entwicklung von Kohlensäure, in unlösliches kohlensaures Cadmiumoxyd und leicht lösliches salpetersaures Ammoniak.

2 M.-G. $CdO + NO_5$ und 1 M.-G. $2\,NH_4O + 3\,CO_2$ bilden:
2 M.-G. $CdO + CO_2$, 2 M.-G. $NH_4O + NO_5$ u. 1 M.-G. CO_2.

Auf 1400 Th. Metall kommen also 1475 Th. kohlensaures Ammoniak, wenn das letztere kein doppeltkohlensaures Salz enthält; da aber dieses fast immer, und mitunter ausschliesslich darin vorhanden ist, so gebraucht man gewöhnlich mehr.

Prüfung. Das kohlensaure Cadmiumoxyd ist ein schneeweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich nicht in Wasser, aber fast in allen Säuren leicht und vollständig auflöst. In der Hitze verliert es die Kohlensäure und hinterlässt ein feuerbeständiges braunes Pulver (reines Oxyd), welches sich aber auf Kohle vor dem Löthrohre vollständig verflüchtigt und die Kohle braun beschlägt. Die Kohle entzieht nämlich dem Oxyde den

Sauerstoff und bildet Kohlensäure, das reducirte Metall verflüchtigt sich in der Glühhitze, oxydirt sich jedoch wieder, sobald es in die äussere (Oxydations-) Flamme tritt und legt sich auf die Kohle. Von Verunreinigungen mit fremden Metallen hat man besonders die mit Zinkoxyd zu beachten. Giebt die mit kohlensaurem Ammoniak übersättigte und von dem kohlensauren Cadmiumoxyde abfiltrirte Auflösung des Präparats in Salzsäure, auf Zusatz von Schwefelammonium einen weissen Niederschlag, so ist Zinkoxyd vorhanden; das Zinkoxyd löst sich nämlich in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak auf, und fällt daraus auf Zusatz von Schwefelammonium als (weisses) Schwefelzink nieder. Die Probe kann auch so angestellt werden, dass man durch die mit Wasser stark verdünnte saure Auflösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss streichen lässt; ist das Metall frei von Kupfer, Blei, so muss ein rein und gesättigt gelber Niederschlag (Schwefelcadmium) entstehen, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch Uebersättigen mit Ammoniak keine Veränderung erleiden. Erfolgt aber im letztern Falle, und noch mehr durch Schwefelammonium, eine weisse Trübung, so ist Zink zugegen; sieht die Trübung grau aus, so deutet diess auf Eisen.

Cadmium oxydatum sulphuricum.

(Schwefelsaures Cadmiumoxyd.)

Formel: $CdO + SO_3 + 4\ HO$.

Bereitung. Man löse auf die im vorigen Artikel angegebene Weise, Cadmium in Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht auf, setze der Auflösung ein dem verbrauchten Metalle gleiches Gewicht reine concentrirte Schwefelsäure hinzu und dampfe in einer porcellanenen Schale oder bei grössern Quantitäten, in einer Retorte über freiem Feuer so weit ab, als noch saure Dämpfe übergehen. Das Erhitzen darf jedoch gegen das Ende durchaus nicht bis zum Glühen der Masse gesteigert werden. Den Rückstand löse man in 2 Theilen heissem Wasser auf, filtrire, wenn es erforderlich seyn sollte und befördere zur Krystallisation. 1 Theil Metall liefert fast $2^1/_2$ Theile krystallisirtes Salz.

Vorgang. Die (verdünnte) Schwefelsäure löst das Cadmium nur äusserst langsam auf, daher es, zur Darstellung des schwe-

felsauren Salzes, unbedingt vorzuziehen ist, erst in Salpetersäure aufzulösen, und das salpetersaure Salz durch Schwefelsäure zu zersetzen. Der bei der Einwirkung der Salpetersäure stattfindende Process ist schon im vorigen Artikel erklärt. Die Menge der nöthigen Schwefelsäure richtet sich nach dem aufgelösten Metalle; 700 Th. (1 M.-G.) des letztern bedürfen 613 Theile (1 M.-G.) Schwefelsäure-Hydrat, ein kleiner Ueberschuss des letztern ist aber nöthig, damit alle Salpetersäure vollständig ausgetrieben werde. Glühhitze darf desshalb nicht angewendet werden, weil sonst das schwefelsaure Cadmiumoxyd einen Theil seiner Säure verliert, und dann nicht mehr vollständig in Wasser löslich ist.

Prüfung. Das schwefelsaure Cadmiumoxyd bildet wasserhelle rhombische Säulen, welche an der Luft nach und nach einen Theil ihres Krystallwassers verlieren und sich weiss beschlagen, zusammenziehend-metallisch schmecken und sich leicht in Wasser auflösen. Die Verunreinigung mit Zinkoxyd u. s. w. wird wie bei Cadmium carb. erkannt. Vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff muss aber die Auflösung des Salzes mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert werden, damit das etwa vorhandene Zink nicht gleich mit niederfalle.

Cadmium sulphuratum.

(Schwefelcadmium, Cadmiumgelb.)

Formel: Cd S.

Bereitung. Eine gesättigte Auflösung des Cadmiums in Salpetersäure (s. Cadmium carbon.) verdünne man, nachdem sie in einer porcellanenen Schale ein paar Mal aufgekocht und wieder erkaltet ist, mit ihrem vierfachen Gewichte destillirten Wassers, giesse die Flüssigkeit in ein hohes, mit enger Oeffnung versehenes Glas, und leite so lange Schwefelwasserstoffgas (s. diesen Artikel) hinein, bis dasselbe im Ueberschuss vorhanden ist, d. h. bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Auf 1 Th. aufgelöstes Metall bedarf man etwas über 1 Th. Schwefeleisen. Der gelbe Niederschlag wird von der sauern Flüssigkeit abfiltrirt, mit reinem Wasser ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet. 1 Theil Metall liefert gegen $1^3/_{10}$ Th. Schwefelmetall. — Hat man das Präparat in grössern Quantitäten

darzustellen, so löse man, zur Ersparung von Säure, anfangs nur den dritten Theil des Metalls auf, schlage diesen mit Schwefelwasserstoff nieder, koche die abfiltrirte saure Flüssigkeit einige Male auf, verdunste sie, nachdem das übrige Metall hinzugesetzt worden, ohngefähr so weit als die erste Auflösung betrug, giesse die Solution von dem nicht angegriffenen Metalle ab, verdünne sie mit Wasser, leite Schwefelwasserstoff hinein u. s. w. und wiederhole diese Behandlungsweise so oft, bis alles Metall aufgelöst und niedergeschlagen ist.

Vorgang. Dass das Cadmium sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydgas, welches an der Luft zu braungelben Dämpfen von Untersalpetersäure wird, auflöst, wurde bereits bei Cadmium carb. angegeben. Das Aufkochen der Solution vor dem Hineinleiten des Schwefelwasserstoffs hat zum Zweck, die noch anhängende Untersalpetersäure zu verjagen; bliebe dieselbe zugegen, so würde ein Theil Schwefelwasserstoff auf ihre Kosten zerlegt, der Wasserstoff zu Wasser und der Schwefel als solcher niedergeschlagen werden.

1 M.-G. NO_4 und 2 M.-G. HS bilden:

1 M.-G. NO_2, 2 M.-G. HO und 2 M.-G. S.

Die angegebene Menge Schwefeleisen (etwas über ein Theil auf 1 Th. Cadmium), übersteigt allerdings die gemäss der Theorie erforderliche, denn das Mischungsgewicht der erstern ist 550, das des letztern 700; allein es entweicht stets ein Theil des Gases unzersetzt, was sich nicht verhindern lässt.

Prüfung. Das Schwefelcadmium ist ein schönes gelbes, dem Auripigment ähnliches, aber dunkleres Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Für sich erhitzt, verändert es sich nicht, schmilzt jedoch im Weissglühen; auf Kohle aber verflüchtigt es sich vollständig unter Entwicklung schwefliger Säure, und beschlägt die Kohle braun (s. Cadmium carb.). In Salzsäure löst es sich sehr leicht, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, auf, nicht aber in Aetzammoniak; das sehr ähnliche Schwefelarsen verhält sich gerade umgekehrt, indem es sich nicht in Salzsäure, dagegen leicht in Aetzammoniak auflöst. Etwaige Verfälschungen des Schwefelcadmiums mit Chromgelb oder andern gelben Farben erkennt man leicht an dem bei der Behandlung mit kalter Salzsäure bleibenden Rückstande.

Calcium chloratum.

(Calcaria muriatica. Chlorcalcium, salzsaurer Kalk.)

Formel des geschmolzenen: Ca Cl.
„ „ getrockneten: Ca Cl + 2 HO.
„ „ krystallisirten: Ca Cl + 2 HO + 4 Aq.

Bereitung. Die Basis aller drei Präparate bietet der Rückstand von der Darstellung des Aetzammoniaks dar. Man übergiesse ihn mit Wasser, koche eine Zeit lang, schöpfe das Ganze in ein Fass, lasse absetzen, dekantire und kolire, dampfe die klare Flüssigkeit in einem eisernen Kessel zur Trockne ab, glühe das trockne Salz so lange in einem eisernen Hafen, bis es in vollständigem Flusse ist, giesse die flüssige Masse in den vorher gereinigten und trocknen eisernen Kessel aus, pulvere sie sogleich nach dem Erstarren und verwahre das Pulver in einem gut verschlossenen Gefässe. Das so bereitete rohe wasserfreie Chlorcalcium ist zu den meisten Zwecken hinreichend rein. Die andern beiden, wasserhaltigen, Salze stellt man aus demselben einfach auf die Weise dar, dass man es in 3 Theilen Wasser auflöst, die Auflösung von dem (stets vorhandenen) Bodensatze abfiltrirt, das Filtrat zur Abstumpfung der alkalischen Reaction mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, und in einer porcellanenen Schale entweder bis zum Sirup verdunstet und krystallisiren lässt, oder zur Trockne bringt. Sowohl die Krystalle (nachdem sie zwischen Druckpapier von der anhängenden Lauge befreiet sind) als auch das trockne Salz müssen vor dem Zutritt der Luft sorgfältig verschlossen werden.

Sollen die Salze *vollkommen* rein werden, so ziehe man das rohe wasserfreie Chlorcalcium mit Weingeist von 80% aus, filtrire, setze dem Filtrate so viel destillirtes Wasser hinzu, als das Gewicht des Chlorcalciums betrug, destillire in einer Retorte den Weingeist ab, stumpfe die alkalische Reaction des Rückstandes mit reiner Salzsäure ab, dampfe in einer porcellanenen Schale zur Trockne ab, und schmelze das Salz in einem porcellanenen Tiegel. Aus diesem reinen wasserfreien Chlorcalcium bereitet man dann, wie oben, das trockne und das krystallisirte.

Steht der Rückstand von der Darstellung des Aetzammoniaks nicht zu Gebote, so löse man Kalkhydrat in verdünnter roher Salzsäure auf, doch mit der Vorsicht, dass ein Theil

des Kalks im Ueberschuss bleibt, filtrire, nachdem das Ganze ein paar Tage unter öfterem Umschütteln gestanden hat, vom Bodensatze ab, setze dem Filtrate so viel Salzsäure tropfenweise hinzu, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, und dampfe zur Krystallisation oder Trockne u. s. w. ab. Enthielt die Salzsäure, wie es meistens der Fall ist, Schwefelsäure, so muss auch hier, wenn vollkommene Reinheit des Präparats verlangt wird, die Behandlung mit Weingeist folgen.

Vorgang. Der Rückstand von der Bereitung des Aetzammoniaks ist wesentlich Chlorcalcium mit überschüssigem Kalk. Wasser nimmt daraus das Chlorcalcium und etwas freien Kalk auf, welcher letztere der Auflösung eine alkalische Reaction ertheilt. Wegen dieses Gehalts an freiem Kalk lösen sich die in jenem Rückstande noch vorhandenen fremden Basen (Magnesia, Thonerde aus dem Kalk, Eisenoxyd aus dem Kalk und Salmiak, Kupferoxyd bei Anwendung einer kupfernen Destillirblase zur Darstellung des Aetzammoniaks, Zinnoxyd) nicht auf, und das etwa noch gegenwärtige Ammoniak verflüchtiget sich. Beim Abdampfen der klaren Auflösung zieht der freie Kalk Kohlensäure aus der Luft an, daher das trockene oder geglühete Salz beim Wiederauflösen in Wasser einen Rückstand (kohlensauren Kalk) hinterlässt. Die Auflösung enthält aber immer noch etwas freien Kalk, wesshalb der Zusatz der Salzsäure vorgeschrieben ist.

Die Behandlung mit Weingeist, zur Gewinnung ganz reiner Salze hat den Zweck, den in dem rohen Chlorcalcium stets gegenwärtigen schwefelsauren Kalk abzuscheiden. Die übrige Manipulation bedarf keiner Erklärung.

Das Schütteln der Auflösung des Kalks in Salzsäure mit überschüssigem Kalk geschieht, wie aus dem Vorigen leicht einzusehen, um die Magnesia, die Thonerde und das Eisenoxyd zurückzuhalten.

Prüfung. Das reine Chlorcalcium bildet im geschmolzenen (wasserleeren) Zustande eine harte weisse Masse, im getrockneten ein weisses krystallinisches Pulver und im krystallisirten 4- bis 6seitige lange gestreifte Säulen, schmeckt ekelhaft bittersalzig, ist geruchlos, zieht an der Luft mit grosser Begierde Wasser an und zerfliesst. In Wasser wie in Weingeist löst es sich leicht auf; die Auflösung darf Lackmus- und Curcumapapier nicht verändern. Entsteht darin durch Ammoniak ein weisser Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salmiak wieder löst, so

ist Magnesia vorhanden; diese letztere hat nämlich grosse Neigung mit Ammoniaksalzen leicht lösliche Doppelsalze zu bilden, kommt sie daher in frisch niedergeschlagenem Zustande mit Salmiak in Berührung, so treibt sie aus demselben eine Portion Ammoniak und wird zu Chlormagnesium, welches mit dem übrigen Chlorammonium das Doppelsalz darstellt.

1 M.-G. MgO und 2 M.-G. NH_4Cl bilden:

1 M.-G. $NH_4Cl + MgCl$, 1 M.-G. NH_3 und 1 M.-G. HO.

Löst sich der durch Ammoniak entstandene weisse Niederschlag nicht in Salmiak, wohl aber in Aetzkalilauge, so besteht er aus Thonerde. Ist der Niederschlag gelb oder braun, in welchem Falle er sich weder in Salmiak noch in Kalilauge vollständig auflöst, so enthält er Eisenoxyd. Ist durch den Zusatz von Ammoniak die Auflösung des Chlorcalciums bläulich geworden, so deutet diess auf Kupferoxyd. Bringt Chlorbaryum einen weissen unlöslichen Niederschlag hervor, so ist Schwefelsäure zugegen.

Calcium oxydatum aceticum.

(Calcaria acetica. Essigsaurer Kalk.)

Formel des krystallisirten: $CaO + C_4H_3O_3 + HO$.

" " eingetrockneten: $CaO + C_4H_3O_3$.

Bereitung. Eine beliebige Menge concentrirter Essigsäure erwärme man gelinde in einem Glaskolben im Sandbade, und setze so lange Kalkhydrat hinzu, als noch davon aufgelöst wird. 4 Theile Säure von 1,045 spec. Gewicht (worin 36 Proc. wasserfreie Säure) lösen 1 Th. Kalkhydrat auf. Nun füge man noch $^1/_8$ des bereits aufgelösten Kalks hinzu, lasse das Ganze unter öfterm Umschütteln 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtrire, wasche den Rückstand mit etwas reinem Wasser aus, tröpfele zu der klaren Solution Essigsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, und verdunste sie in gelinder Wärme auf die Hälfte. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle sammle man in einem Trichter und trockne sie auf Druckpapier ohne Anwendung von Wärme. Die Mutterlauge wird weiter verdunstet und krystallisirt. Man erhält ohngefähr doppelt so viel Salz, als das aufgelöste Kalkhydrat wog.

Vorgang. Das Kalkhydrat wird von der Essigsäure leicht und, wenn es nicht zu unrein ist, vollständig aufgenommen; Wärme bezweckt die vollständige Sättigung der Säure.

1 M.-G. $CaO + HO$ und 1 M.-G. $C_4H_3O_3$ bilden:

1 M.-G. $CaO + C_4H_3O_3$ und 1 M.-G. HO.

463 Theile Kalkhydrat bedürfen also 638 Theile wasserfreie oder 1772 Theile Essigsäure mit 64 Proc. Wasser. Der überschüssig zugesetzte Kalk dient zur Niederschlagung der im gewöhnlichen Kalk stets vorhandenen Magnesia und des Eisenoxyds, auch der Thonerde, wenn sie zugegen seyn sollte. Die Solution bekommt aber, durch Aufnahme von etwas freiem Kalk, eine alkalische Reaction, wesshalb sie nach dem Filtriren wieder mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt werden muss. Die Gewinnung guter Krystalle gelingt oft schwer, und ebenso schwierig ist es häufig, die Krystalle von der Mutterlauge, welche von ihnen wie von einem Schwamme eingesogen wird, zu befreien; es bleibt dann nichts anders übrig, als die Masse zu koliren und das Salz auszupressen, oder dieselbe geradezu einzutrocknen.

Prüfung. Der essigsaure Kalk krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, welche schwach nach Essigsäure riechen und einen scharfen, bitterlich erwärmenden Geschmack besitzen. An der Luft beschlagen sie durch Verlust von Wasser weiss, müssen daher in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. In Wasser löst sich das Salz leicht, etwas schwerer in Weingeist; die Lösungen reagiren neutral. Besitzt es eine gelbliche Farbe, so kann diess daher rühren, dass die Essigsäure mit brenzlichem Oele verunreinigt war, worüber der Geruch entscheidet. Eine Verwechslung mit Bleizucker giebt der durch chromsaures Kali entstehende gelbe Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd zu erkennen. Die übrige Prüfung geschieht wie beim salzsauren Kalk.

Calcium oxydatum carbonicum.

(Calcaria carbonica. Kohlensaurer Kalk.)

Formel: $CaO + CO_2$.

Bereitung. 7 Theile gereinigten salzsauren Kalk löse man in der achtfachen Menge destillirten Wassers auf, ferner löse man 5 Theile zerriebenes kohlensaures Ammoniak

in 10 Theilen Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht, welcher zuvor noch mit 10 Theilen destillirten Wassers verdünnt ist, auf, giesse die letztere Solution zu der erstern, und verfahre übrigens ganz so, wie es in dem Artikel „Baryum oxydatum carbonicum" angegeben worden ist. 7 Theile salzsaurer Kalk liefern etwas über 6 Theile Ausbeute.

Vorgang. Ganz derselbe wie bei Baryum oxydat. carb.

2 M.-G. $CaCl$, 1 M.-G. $NH_4O + 2\,CO_2 + HO$ und 1 M.-G. NH_3 bilden:

2 M.-G. $CaO + CO_2$ und 2 M.-G. NH_4Cl.

1386 Th. wasserfreies Chlorcalcium erfordern also 988 Th. doppeltkohlensaures Ammoniak und 2130 Th. Ammoniakliquor.

Auch hier wird die vom Niederschlage getrennte Salzlauge durch Abdampfen zur Trockne auf Salmiak benutzt, dieser aber wegen eines geringen Kalkgehalts nur zur Bereitung des Aetzammoniaks angewendet.

Prüfung. Der reine kohlensaure Kalk ist ein schneeweisses krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver. Durch gelindes Glühen erleidet es keine Veränderung; in noch stärkerer Hitze verliert es ein wenig Kohlensäure, letztere entweicht aber vollständig, wenn das Pulver während des Glühens zuweilen mit etwas Wasser befeuchtet wird. Die Auflösung desselben in Salpetersäure darf durch salpetersaures Silber, Kaliumeisencyanür, Ammoniak im Ueberschuss keine Veränderung erleiden; entsteht im ersten Falle eine weisse Trübung, so enthält das Präparat eine Chlorverbindung, im zweiten zeigt ein blauer oder braunrother Niederschlag Eisen oder Kupfer, im dritten ein brauner Niederschlag oder eine blaue Färbung gleichfalls Eisen oder Kupfer an. Erzeugt in der durch überschüssigen kohlensauren Kalk neutral gemachten salpetersauren Auflösung Ammoniak einen weissen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salmiak wieder auflöst, so ist Magnesia (s. Calcium chloratum) zugegen; löst er sich aber nur in Aetzkalilauge, so besteht er aus Thonerde. Schwefelammonium zeigt in der neutralen Lösung Metalle an, wenn eine schwarze Trübung entsteht. Schwefelsäure wird durch ein Barytsalz ausgemittelt. Um Kali oder Natron zu entdecken, übersättigt man die salpetersaure Lösung mit Ammoniak, fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak vollständig aus und verfährt übrigens wie es bei Baryta carb. angegeben ist.

Calcium oxydatum sulphuricum.

(Calcaria sulphurica, Gypsum purum. Schwefelsaurer Kalk, Reiner Gyps.)

Formel: $CaO + SO_3 + 2\ HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge salzsaurer Kalk wird in der achtfachen Menge destillirten Wassers aufgelöst, und eine Auflösung von Glaubersalz, ebenfalls mit der achtfachen Menge destillirten Wassers bereitet, so lange hinzugefügt, als ein Niederschlag erfolgt. 1 Theil wasserfreier salzsaurer Kalk bedarf 3 Theile krystallisirtes schwefelsaures Natron. Der Niederschlag wird, nachdem er sich gesetzt hat, auf einem Filtrum gesammelt, so lange mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit salpetersaurem Silberoxyd keine Trübung mehr erleidet, und in gelinder Wärme getrocknet. — 3 Theile wasserfreier salzsaurer Kalk liefern etwas über 4 Theile Niederschlag.

Vorgang. Salzsaurer Kalk und schwefelsaures Natron tauschen in wässriger Lösung ihre Bestandtheile aus und bilden schwerlöslichen schwefelsauren Kalk, der mit 2 M.-G. Wasser verbunden niederfällt, und leicht lösliches salzsaures Natron.

1 M.-G. $CaCl$ und 1 M.-G. $NaO + SO_3 + 10\ HO$ bilden:
1 M.-G. $CaO + SO_3 + 2\ HO$, 1 M.-G. $NaCl$ u. 8 M.-G. HO.

Auf 693 Theile Chlorcalcium kommen mithin 2013 Theile krystallisirtes schwefelsaures Natron. Wegen des zur Entfernung des Chlornatriums nothwendigen Auswaschens geht ein kleiner Theil schwefelsaurer Kalk verloren. Das Auswaschen darf nicht mit heissem Wasser geschehen, weil dadurch die Auflöslichkeit des schwefelsauren Kalk wegen des anhängenden Chlornatriums noch vermehrt werden würde.

Prüfung. Der durch Präcipitation gewonnene schwefelsaure Kalk bildet ein aus feinen Nadeln bestehendes, lockeres, weisses, dem schwefelsauren Chinin im Ansehen täuschend ähnliches Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. 388 Theile Wasser lösen 1 Theil vollständig auf; die Lösung reagirt neutral. Kochendes Wasser nimmt ihn nicht in grösserer Menge auf, aber die kochend gesättigte Lösung kann ziemlich weit eingedampft werden, ehe sie beim Erkalten Gyps absetzt. In Weingeist ist er unlöslich. Etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt verliert er sein Wasser, nimmt es aber, wenn man ihn damit befeuch-

tet, unter Entwicklung von Wärme wieder auf. Auf dieser Eigenschaft beruhet die Darstellung der Gypsgüsse. Die dabei stattfindende Wärme rührt von dem Uebergange des Wassers aus dem flüssigen Zustande in den festen her. Glühet man hingegen den Gyps, so verliert er dadurch die Fähigkeit, Wasser wieder chemisch zu binden (mit Wasser zu erhärten), er wird, wie man sich ausdrückt, todtgebrannt; seine Auflöslichkeit in Wasser hat er aber durch das Glühen nicht verloren, und die wässrige Auflösung des geglüheten enthält wiederum den gewöhnlichen krystallisirten (wasserhaltigen) Gyps. Salpetersaures Silberoxyd, Ammoniak, Kaliumeisencyanür, Schwefelammonium dürfen die Auflösung des Gypses nicht verändern (s. Calc. carbon.).

Calcium sulphuratum.

(Calcaria sulphurata, Hepar sulphuris calcareum. Schwefelcalcium, Schwefelkalk, Kalkschwefelleber.)

Formel: CaS oder:

$$3\,CaS + (CaO + SO_3).$$

Bereitung. a) *Des reinen.* 3 Theile feingestossenen krystallisirten schwefelsauren Kalk (natürlichen Gyps) vermenge man innig mit 1 Theil feingepulverter Holzkohle, drücke das Gemenge in einen irdenen oder Graphittiegel fest ein, versehe es noch mit einer dünnen Schicht Kohlenpulver, lege einen Ziegelstein auf, verschliesse die Fugen bis auf eine kleine Oeffnung mit Lehm, und erwärme den Tiegel, nachdem der Kitt getrocknet ist, in einem gutziehenden Windofen anfangs gelinde, dann aber bis zum starken Rothglühen, welches man wenigstens 1 Stunde lang unterhält. Nach dem vollständigen Erkalten des Tiegels entferne man von der geglüheten Masse die oberste Decke, zerreibe das Uebrige in einem Mörser und bewahre es in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt beinahe $1\frac{1}{2}$ Theile.

b) *Des Gypshaltigen.* 2 Theile Kalkhydrat vermenge man innig mit 1 Theil gepulvertem Schwefel, bedecke das Gemenge in einem Schmelztiegel noch mit einer dünnen Lage Kalkhydrat, erhitze, nach dem Verschliessen des Tiegels (s. oben) so lange bei schwachem Kohlenfeuer, bis sich an dem obern

Rande des Tiegels keine Schwefelflammen mehr zeigen, verstärke dann das Feuer zum Rothglühen und unterhalte es 1 Stunde lang darin. Im Uebrigen verfahre man wie bei a. Man bekommt $2^1/_3$ Th. Schwefelkalk. — Oder: 3 Theile feingestossener kohlensaurer Kalk (Kreide) werden mit 1 Th. Schwefel ebenso behandelt, und liefern $2^3/_4$ Th.

Damit das Präparat gut ausfalle, betrage das zum Glühen bestimmte Material auf einmal nie über 2 Pfund.

Vorgang. a) Der natürliche Gyps, eine Verbindung von 1 M.-G. Kalk, 1 M.-G. Schwefelsäure und 2 M.-G. Wasser, verliert in mässiger Hitze das Wasser; bei noch höherer Temperatur entzieht ihm die beigemengte Kohle allen Sauerstoff, welcher bei Ueberschuss an Kohle als Kohlenoxydgas entweicht, während Schwefelcalcium im Rückstande bleibt.

1 M.-G. $CaO + SO_3 + 2\,HO$ und 4 M.-G. C bilden:
1 M.-G. CaS, 4 M.-G. CO und 2 M.-G. HO.

1075 Theile wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk erfordern also 300 Th. reinen Kohlenstoff, man bedarf aber, wegen Unreinheit der Holzkohle, etwas mehr von dieser. Enthält der Gyps, wie gewöhnlich, noch Eisen, Mangan, so verwandeln sich diese Metalle aus ihren schwefelsauren Verbindungen gleichfalls in Schwefelmetalle. Die oberste Schicht Kohlenpulver dient zum Schutze der untern Lagen vor der oxydirenden Einwirkung der Luft.

b) Beim Glühen von Kalkhydrat mit Schwefel entweicht zuerst das Wasser des Kalkhydrats, dann entzieht ein Theil Schwefel dem grössten Theile Kalk den Sauerstoff, und verwandelt sich in Schwefelsäure, welche sich mit dem Reste des Kalks zu schwefelsaurem Kalk vereinigt; der übrige Schwefel aber tritt an das Calcium und bildet einfaches Schwefelcalcium.

4 M.-G. $CaO + HO$ und 4 M.-G. S bilden:
3 M.-G. CaS, 1 M.-G. $CaO + SO_3$ und 4 M.-G. HO.

1850 Th. Kalkhydrat bedürfen mithin nur 800 Theile Schwefel; man nimmt aber etwas mehr von letzterem, weil während der Reaction auch ein Theil entweicht. Die Kalkdecke hat denselben Zweck wie oben die Kohlendecke.

Der Process bei Anwendung des kohlensauren Kalks ist wesentlich derselbe, nur dass hier, statt Wasser, Kohlensäure entweicht. 2500 Theile kohlensaurer Kalk bedürfen 800 Theile Schwefel.

Prüfung. Das reine Schwefelcalcium ist eigentlich ein weisses Pulver, spielt aber (vorzüglich wegen Eisen- und Mangangehalts der angewandten Materialien) immer mehr oder weniger ins Graue oder Röthliche, was indessen behufs seiner Anwendung von keiner Bedeutung ist. Das nach der ersten Vorschrift bereitete sieht auch von noch beigemengter Kohle grau aus. Mit der Luft in Berührung riecht es schwach nach Hydrothionsäure. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in dem Wasser- und Kohlensäure-Gehalt der Luft, welche die Bildung von Schwefelwasserstoff und kohlensaurem Kalk veranlassen:

1 M.-G. CaS, 1 M.-G. HO und 1 M.-G. CO_2 bilden:
1 M.-G. CaO + CO_2 und 1 M.-G. HS.

Die Menge des dadurch erzeugten Schwefelwasserstoffs ist aber sehr unbedeutend, denn gleichzeitig und weit energischer wirkt der freie Sauerstoff der Luft oxydirend, nicht bloss auf das Calcium, sondern auch auf den Schwefel, wodurch zunächst unterschweflige Säure und Kalk entstehen. Die Hälfte des Kalks vereinigt sich mit der unterschwefligen Säure, und die andere Hälfte mit der Kohlensäure aus der Luft.

2 M.-G. CaS, 4 M.-G. O und 1 M.-G. CO_2 bilden:
1 M.-G. CaO + S_2O_2 und 1 M.-G. CaO + CO_2.

Bei längerer Einwirkung (des Sauerstoffs) der Luft entsteht, wenn alles Schwefelcalcium verschwunden ist, aus dem neutralen unterschwefligsauren Kalke: Schwefel und schwefelsaurer Kalk.

1 M.-G. CaO + S_2O_2 und 1 M.-G. O bilden:
1 M.-G. CaO + SO_3 und 1 M.-G. S.

Das Endresultat der Zersetzung des Schwefelcalciums an der Luft ist also: kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk und Schwefel, oder:

2 M.-G. CaS, 1 M.-G. CO_2 und 5 M.-G. O bilden:
1 M.-G. CaO + CO_2, 1 M.-G. CaO + SO_3 und 1 M.-G. S.

Die vollständige Zersetzung erfolgt aber erst nach ziemlich langer Zeit.

Wasser nimmt vom Schwefelcalcium $^1/_{500}$ seines Gewichts auf; die Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt hepatisch. Sie muss, wenn das Präparat nach einer der unter b) angeführten Vorschriften bereitet war, mit salzsaurem Baryt eine starke Trübung von schwefelsaurem Baryt geben; erfolgt dieselbe aber auch in der Lösung des nach a) bereiteten, so war entweder die Reduction des schwefelsauren Kalks durch die Kohle nicht

vollständig gewesen, oder das Präparat hatte durch Zutritt von Luft schon eine Oxydation erlitten. Im letztern Falle wird auch kohlensaurer Kalk zugegen seyn. Entsteht auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu dem Schwefelkalk ein Brausen ohne Geruch nach Schwefelwasserstoff, so ist bereits alles Schwefelcalcium oxydirt worden: entwickelt sich aber dabei Schwefelwasserstoff, so erkennt man die Kohlensäure entweder daran, dass man das Gas in Kalkwasser leitet, welches von der Kohlensäure getrübt wird; oder daran, dass man den Schwefelkalk mit Wasser auskocht, filtrirt und den gut ausgewaschenen (von allem Schwefelcalcium befreiten) Rückstand mit Salzsäure übergiesst.

Calcium sulphuratum hydraticum.

(Calcaria sulphurata hydratica, Rusma turcarum, Massa depilatoria. Calciumsulphhydrat.)

Formel: CaS + HS + xHO.

Bereitung. 1 Theil Kalkhydrat reibe man mit $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser zu einem feinen Brei an, giesse denselben in ein mehr hohes als weites Cylinderglas, und leite langsam und unter öfterm Umrühren so lange Schwefelwasserstoffgas hinein, bis dieses im Ueberschusse vorhanden ist, was man daran erkennt, dass in dem Kalkbrei keine einzelnen weissen Stellen mehr bemerkbar sind, und sich aus demselben, nach mehrmaligem Umschütteln, ein starker Geruch nach jenem Gase entwickelt. Man wird gegen 3 Theile Schwefeleisen (und 18 Th. verdünnte Schwefelsäure) nöthig haben. Die graue Masse bewahre man in einem vor dem Zutritt der Luft gut verschlossenen Glase auf.

Vorgang. Kommt Schwefelwasserstoff mit Kalk zusammen, so vereinigt sich der Schwefel des erstern mit dem Calcium zu Schwefelcalcium, und der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Kalks zu Wasser.

1 M.-C. CaO und 1 M.-G. HS bilden:
1.-G. CaS und 1 M.-G. HO.

463 Th. Kalkhydrat zersetzen daher 213 Th. Schwefelwasserstoff, welche aus 550 Th. Schwefeleisen entwickelt werden. Das Schwefelcalcium bildet sich aber, wegen Mangel an hinreichendem Wasser, nur langsam und in dem Maasse, als der Kalk sich auf-

löst, wesshalb das Gas nicht zu schnell hinzugeleitet werden darf. Demungeachtet entweicht doch eine gewisse Menge Gas unzersetzt, ein anderer Theil desselben bleibt als solches in der Masse gebunden, und diese beiden Umstände sind Ursache, dass die Quantität des Schwefeleisens mehr als verdoppelt werden muss. Das in dem gewöhnlichen Kalk stets vorhandene Eisen wird zu schwarzem Schwefeleisen, welches der Masse eine graue Farbe ertheilt.

Prüfung. Das Präparat stellt einen grauen, stark nach Schwefelwasserstoff riechenden Brei dar, welcher stark alkalisch reagirt und hepatisch schmeckt. Besitzt es diese Eigenschaften nicht mehr, so ist es zersetzt (was beim Zutritt der Luft ziemlich schnell geschieht, s. Calcium sulphuratum) und folglich unbrauchbar.

Calcium sulphuratum stibiatum.

(Calcaria sulphurata stibiata, Calx antimonii cum sulphure Hoffmanni. Schwefelantimon-Schwefelcalcium, Kalkspiessglanzleber.)

Formel des auf trocknem Wege bereiteten: $CaS + SbS_3$, $xCaO + SO_3$, $xCaO$, $xCaS + SbS_5$.

Formel des auf nassem Wege bereiteten: $3\,CaS + SbS_5$, $xCaO + SbO_5$, $xCaO + HO$.

Bereitung. a) *Auf trocknem Wege.* 4 Theile Kalkhydrat, 1 Theil Schwefel und 1 Theil rohes Schwefelspiessglanz, welche zusammen nicht über 2 Pfund betragen dürfen, vermenge man in feingepulvertem Zustande innig miteinander, drücke das Gemenge in einen irdenen oder Graphit-Tiegel fest ein, bedecke es noch mit einer dünnen Lage Kalk, verschliesse den Tiegel mit einem Deckel und Lehm bis auf eine kleine Oeffnung, erhitze ihn zwischen Kohlen anfangs gelinde, sobald er aber roth glühet, erhalte man ihn $1/2$ Stunde lang in dieser Temperatur und lasse ihn dann erkalten. Die braune pulverige Masse wird, nach Beseitigung der obersten Lage, in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Ihr Gewicht beträgt 5 Theile. — Die Vorschriften der Pharmakopöen stimmen nicht alle bei diesem Präparate überein, und liefern verschiedene Produkte, daher man sich immer an die Landespharmakopoe zu halten hat.

b) *Auf nassem Wege.* Einige Pharmakopöen lassen diess Präparat auch auf nassem Wege bereiten. 3 Theile Kalkhydrat werden nämlich in einer porcellanenen Schale mit 2 Th. Goldschwefel und 24 Th. Wasser gemengt, und das Gemenge unter beständigem Umrühren zur Trockne gebracht. Das so erhaltene blassgelbe Pulver muss in einem verschlossenen Glase aufbewahrt werden, zersetzt sich aber viel leichter von selbst als das auf trocknem Wege dargestellte. — Auch bei diesem Präparate stimmen die Angaben der Pharmakopöen in Bezug auf die Mengenverhältnisse nicht überein.

Vorgang. a) Wenn Kalkhydrat, Schwefel und Schwefelantimon in dem gehörigen Verhältniss mit einander geglüht werden, so nimmt das letztere noch eine Portion Schwefel auf zur Bildung von höchstem Schwefelantimon, und der übrige Schwefel wirkt auf den Kalk, wie es bei Calcaria sulphurata angegeben ist, es entstehen nämlich Schwefelcalcium und schwefelsaurer Kalk, von denen das erstere mit dem höchsten Schwefelantimon ein Schwefelsalz bildet. Das Hydratwasser des Kalks entweicht.

4 M.-G. CaO, 6 M.-G. S und 1 M.-G. SbS_3 bilden:

1 M.-G. $3\,CaS + SbS_5$ und 1 M.-G. $CaO + SO_3$.

1400 Theile wasserfreier oder 1850 Theile wasserhaltiger Kalk bedürfen also 1200 Theile Schwefel und 2212 Th. schwarzes Schwefelantimon. Die nach Vorschrift der Pharmakopöen bereiteten Kalkspiessglanzlebern können aber diese Zusammensetzung nicht haben, denn sie enthalten weit mehr Kalk. Halten wir uns zur Erklärung des Processes bei Ueberschuss von Kalk, an das im Eingange gegebene Verhältniss: 4 Theile Kalkhydrat, 1 Theil Schwefel und 1 Theil Schwefelantimon, so finden wir, dass dasselbe 19 M.-G. Kalkhydrat = 8787 Theilen, 11 M.-G. Schwefel = 2200 Theilen und 1 M.-G. Schwefelantimon = 2212 Theilen entspricht. Es bilden nun hier die 11 M.-G. Schwefel mit 11 M.-G. Kalk: $8\frac{1}{4}$ M.-G. Schwefelcalcium (CaS) und $2\frac{3}{4}$ M.-G. schwefelsauren Kalk ($CaO + SO_3$). Ein Theil dieses Schwefelcalciums vereinigt sich mit dem Schwefelantimon zu einem Schwefelsalze (unterantimonigem Sulphid), der andere Theil mit einer Portion freiem Kalk zu basischem Schwefelcalcium, so dass also in dem Präparate wesentlich: Schwefelantimon-Schwefelcalcium = $xCaS + SbS_3$, basisches Schwefelcalcium = $CaS + xCaO$, schwefelsaurer Kalk = $CaO + SO_3$ und freier Kalk = CaO enthalten sind. Höchstes Schwefel-

antimon = SbS_5 bildet sich folglich, der Theorie nach, bei diesem Verhältniss der Ingredienzien nicht, denn der Kalk besitzt eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel in der Glühhitze, als das schwarze Schwefelantimon. Nichts destoweniger ist das Präparat, auf obige Weise bereitet, nicht ganz frei von höchstem Schwefelantimon, wovon die Ursache wohl in nichts anderm als in der unmittelbaren Berührung des Schwefels und Schwefelantimons, welche beide in der Hitze leicht schmelzen, liegt. — Es versteht sich übrigens, dass mit der Abänderung des Verhältnisses der Ingredienzien auch das gegenseitige Verhältniss der Produkte abweicht, und diese selbst verschieden seyn können. Wird z. B. mehr Schwefel genommen, als nöthig ist, allen Kalk in einfaches Schwefelcalcium zu verwandeln, so erzeugt sich schon eine namhafte Menge höchstes Schwefelantimon. Ist der Schwefel in geringerer Menge vorhanden, dagegen Kalk und Schwefelantimon überwiegend, so zerlegt sich ein Theil des letztern auf Kosten des Kalks, wodurch Antimonoxyd und Schwefelcalcium entstehen:

1 M.-G. SbS_3 und 3 M.-G. CaO bilden:
1 M.-G. SbO_3 und 3 M.-G. CaS,

u. s. w.

b) Werden Kalk und höchstes Schwefelantimon (Goldschwefel) in demjenigen Verhältnisse, dass keins der beiden im Ueberschusse bleibt, mit Wasser gekocht, so tauscht eine Portion Kalk mit einer Portion des Sulphids die Bestandtheile aus, es bilden sich Antimonsäure und einfach Schwefelcalcium, von denen die erstere an den noch übrigen Kalk, das letztere an den Rest des höchsten Schwefelantimons tritt. Die beiden neu entstandenen Verbindungen sind also: antimonsaurer Kalk = $CaO + SbS_5$, und Schwefelantimon-Schwefelcalcium = $3\,CaS + SbS_5$.

18 M.-G. CaO und 8 M.-G. SbS_5 bilden:
3 M.-G. $CaO + SbO_5$ und 5 M.-G. $3\,CaS + SbS_5$.

6300 Theile wasserfreier oder 8325 Th. wasserhaltiger Kalk bedürfen folglich 20896 Th. Goldschwefel. Das Verhältniss: 3 Th. Kalkhydrat und 2 Th. Goldschwefel entspricht aber $8^1/_2$ M.-G. Kalkhydrat = 3932 Theilen, und 1 M.-G. höchstem Schwefelantimon = 2612 Theilen. Auf 8 M.-G. des letztern kommen daher 68 M.-G. Kalkhydrat, mithin bleiben 68—18 = 50 M.-G. Kalkhydrat in dem Präparate im freien Zustande, und diesem

Umstande ist es hauptsächlich zuzuschreiben, dass diess Präparat eine viel blassere Farbe besitzt als das vorige.

Prüfung. a) Die *durch Glühen* bereitete Kalkspiessglanzleber ist ein leberbraunes Pulver von hepatischem Geruch und Geschmack. Kaltes Wasser löst dasselbe nur in sehr geringer Menge und theilweise auf; die Lösung ist farblos und reagirt stark alkalisch, Salzsäure schlägt daraus, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, dunkelorangerothe Flocken nieder, welche sich auf Zusatz von mehr Säure in der Hitze bis auf eine sehr geringe Menge Schwefel auflösen. Die wässrige Lösung enthält nämlich wesentlich eine (basische) Verbindung von Schwefelcalcium mit niedrigstem Schwefelantimon; wenig Salzsäure präcipitirt das letztere, indem sie mit dem Schwefelcalcium: Schwefelwasserstoff und Chlorcalcium erzeugt:

1 M.-G. CaS und 1 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. $CaCl$ und 1 M.-G. HS;

eine grössere Menge Salzsäure löst aber auch das Schwefelantimon (unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff) auf:

1 M.-G. SbS_3 und 3 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. $SbCl_3$ und 3 M.-G. HS.

Die Auflösung würde also eine vollständige seyn, wenn nicht die Verbindung von Schwefelcalcium mit höchstem Schwefelantimon (in geringer Menge) zugegen wäre; diese aber zersetzt sich durch Salzsäure in der Art, dass Schwefel ausgeschieden wird.

1 M.-G. $3\,CaS + SbS_5$ und 6 M.-G. HCl bilden:
3 M.-G. $CaCl$, 1 M.-G. $SbCl_3$, 6 M.-G. HS und 2 M.-G. S.

Heisses Wasser nimmt eine grössere Menge des Präparats (aber auch nicht alles) auf; die Lösung ist gelblich und lässt beim Verdünnen mit Wasser einen kermesbraunen Niederschlag fallen. Diese Erscheinung beruht darauf, dass die concentrirtere (oder vielmehr neutrale) Lösung der Verbindung von Schwefelcalcium mit niedrigstem Schwefelantimon sich durch viel Wasser in ein sehr basisches, auflösliches Salz (Schwefelantimon mit viel Schwefelcalcium) und in ein sehr saures, unauflösliches Salz (Schwefelantimon mit sehr wenig Schwefelcalcium) zerlegt. Wird der Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit vollständig befreiet, so muss er sich, weil er nur niedrigstes Schwefelantimon enthält, in heisser Salzsäure vollständig auflösen. Versetzt man das Präparat geradezu mit Salzsäure, so entsteht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein starkes Brausen, denn in diesem Falle

löst sich auch das basische Schwefelcalcium auf, und bei Anwendung eines Ueberschusses von Säure löst sich in der Wärme auch das anfangs gefällte Schwefelantimon vollständig bis auf eine geringe Menge Schwefel (s. oben). Wird das Präparat nicht sorgfältig vor dem Zutritt der Luft verschlossen, so wird ein Theil Schwefel freigelegt, der andere Theil desselben aber oxydirt sich nach und nach zu Schwefelsäure, das Antimon zu Antimonoxyd und Antimonsäure, das Calcium zu Kalk, und letzterer wird zu kohlensaurem, schwefelsaurem und antimonsaurem Kalk. Salzsäure erzeugt dann wohl ein Brausen, aber ohne Geruch nach Schwefelwasserstoff und ohne gleichzeitige orangerothe Färbung (ohne Ausscheidung von Schwefelantimon).

b) Die auf *nassem* Wege bereitete Kalkspiessglanzleber ist ein hellgelbes Pulver von hepatischem Geruch und Geschmack. Kaltes sowohl als heisses Wasser löst daraus das Schwefelantimon-Schwefelcalcium nebst etwas freiem Kalk auf, und lässt den übrigen Kalk nebst dem antimonsauren Kalk zurück Die Lösung ist blassgelblich und reagirt stark alkalisch; wenig Salzsäure schlägt daraus, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, hellorangerothe Flocken von höchstem Schwefelantimon nieder.

1 M.-G. 3 $CaS + SbS_5$ und 3 M.-G. ClH bilden:

3 M.-G. CaCl, 3 M.-G. HS und 1 M.-G. SbS_5.

Der Niederschlag löst sich in kochender Salzsäure unter Abscheidung von Schwefel auf.

1 M.-G. SbS_5 und 3 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. $SbCl_3$, 3 M.-G. HS und 2 M.-G. S.

An der Luft geht das Schwefelsalz nach und nach in schwefelsauren Kalk, kohlensauren Kalk, antimonsauren Kalk und freien Schwefel über, und auch der frei vorhandene Kalk zieht Kohlensäure an. Das Präparat entwickelt dann mit Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff mehr, sondern bloss Kohlensäure, färbt sich auch nicht mehr orangeroth (s. oben).

Cantharidinum.

(Cantharidin, Cantharidencampher.)

Formel: $C_{10}H_6O_4$.

Bereitung. Gröblich gestossene spanische Fliegen werden mit 4 Theilen Wasser in einem gläsernen Kolben im

Sandbade 1 Tag lang digerirt, durch Leinwand geseihet, gepresst, noch zweimal, jedesmal mit 2 Theilen Wasser, ebenso behandelt, die vereinigten Auszüge 1 Tag ruhig hingestellt, von der etwa obenauf gebildeten Oelschicht befreiet, und, nach Zusatz von $^1/_{10}$ vom Gewicht der Insekten gepulverter Holzkohle, im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die trockne Masse zerreibe man, und behandle sie so lange mit Schwefeläther, als dieser beim Verdunsten noch eine blättrige Substanz hinterlässt. Diese Behandlung geschieht am besten durch Verdrängung in einer etwas konisch geformten Glasröhre, deren engere Mündung mit einem Stück dichter Leinwand verschlossen wird. Die so vorgerichtete Röhre steckt man mittelst eines Korkstöpsels auf eine Flasche, schüttet die kohlige Substanz in die Röhre und giesst den Aether auf, welcher mit dem Cantharidin beladen, als eine gelbliche Tinktur in die Flasche abläuft. Die obere, weite Oeffnung der Glasröhre wird mit einem Korkstöpsel locker verstopft. Die beistehende Figur zeigt den Apparat. Sämmtliche Blättchen lasse man mit kaltem Weingeist von 80% unter öfterm Umschütteln 1 Tag lang zusammen, giesse den Weingeist ab und lege die Blättchen zum Austrocknen auf Druckpapier an die Luft. — 1 Pfund spanische Fliegen liefert 20 bis 30 Gran Cantharidin.



Man pflegt das Cantharidin auch wohl durch direkte Behandlung der spanischen Fliegen mit Aether oder Aetherweingeist zu bereiten. Diess Verfahren kann ich jedoch nicht empfehlen, weil dabei zugleich alles fette Oel der Insekten in den Auszug übergeht, und die Trennung des Oeles immer mit Verlust an Cantharidin verbunden ist.

Vorgang. Das Cantharidin befindet sich frei in den Insekten, und wird durch Hülfe der vorhandenen extraktiven Materien (denn in reinem Zustande löst es sich nicht im Wasser) vom Wasser aufgenommen. Um die wässrigen Auszüge leicht trocken erhalten und bequem mit Aether ausziehen (von der extraktiven Materie befreien) zu können, wird das Kohlenpulver zugesetzt. Durch den Weingeist wird dem nach dem Verdunsten des Aethers erhaltenen Cantharidin ein gelber (harziger) Stoff entzogen.

Prüfung. Das reine Cantharidin bildet weisse glimmerartige, geruch- und geschmacklose Blättchen. In Wasser ist es unlöslich, Weingeist löst es schwer in der Kälte, leicht beim Kochen;

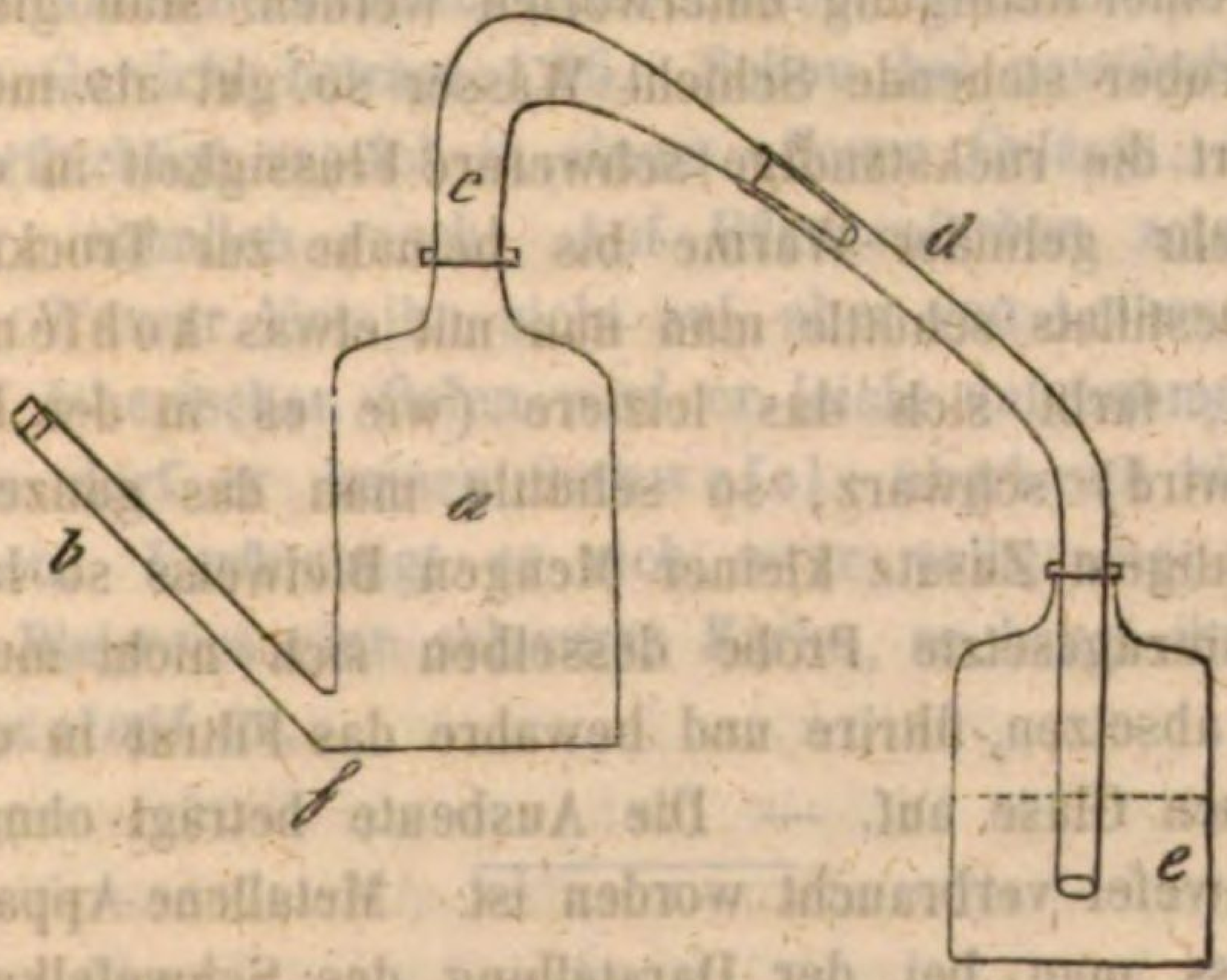
Aether und fette Oele nehmen es schon in der Kälte leicht auf. In der Hitze schmilzt es und verflüchtigt sich in weissen Dämpfen, welche den betäubenden Geruch der spanischen Fliegen in hohem Grade besitzen, und sich an kalte Körper in feinen Nadeln anlegen.

Carbonium sulphuratum.

(Alkohol sulphuris. Schwefelkohlenstoff, Schwefelalkohol.)

Formel: CS_2.

Bereitung. Schwefel wird in Dampfform über glühende Kohlen geleitet und das dadurch gebildete flüchtige Produkt in einer Vorlage unter Wasser aufgefangen. Der hiezu dienende Apparat ist folgendermaassen zusammengesetzt.



a ist ein Gefäss von feuerfestem Thon oder Graphit, welches unten mit einer schief aufwärtsgehenden thönernen Röhre *b* versehen ist und bei *f* dick mit Lehm beschlagen wird. Diess Gefäss füllt man mit frisch ausgeglühten Kohlenstücken, die aber nicht kleiner als eine grosse Haselnuss seyn dürfen, und stellt es auf den Rost eines Windofens. Auf dasselbe wird ein thönerner Helm *c* luftdicht gekittet, dessen Rohr in eine knieförmig gebogene thönerne Röhre *d* mündet, deren unteres Ende bis beinahe auf den Boden einer mit Wasser zur Hälfte gefüllten gläsernen Vorlage *e* reicht. Die Fugen zwischen der Helmröhre und der Röhre *d* werden ebenfalls luftdicht verschlossen, die Mündung der Vorlage *e* umgiebt man aber nur locker mit einem

Streifen Blase. Die Röhre *b*, welche durch die Wand des Ofens herausragt und zum Eintragen des Schwefels dient, wird mit einem Thon- oder Korkstöpsel verschlossen. Nachdem die Luta getrocknet sind, umgiebt man das Gefäss *a* mit Kohlen, und wenn es rothglühet, trägt man durch die Röhre *b* allmählig Schwefel in ganzen Stücken, in Pausen von 5 Minuten etwa 3—4 Drachmen, ein, und verschliesst nach jedesmaligem Eintragen die Röhre sogleich wieder. Die Gasentwicklung beginnt sofort, und unter dem Wasser der Vorlage, welche durch kaltes Wasser, oder besser durch Eis oder Schnee kühl zu halten ist, sammelt sich eine schwerere Flüssigkeit. Man beendigt die Operation, wenn das Gewicht des eingetragenen Schwefels fünfmal mehr beträgt, als das der im Gefässe befindlichen Kohle. Während des Erkaltens des Apparates muss die Röhre *b* unverschlossen bleiben, damit die Flüssigkeit der Flasche *e* nicht zurücksteigen kann. Das Präparat muss noch einer Reinigung unterworfen werden. Man giesst nämlich die darüber stehende Schicht Wasser so gut als möglich ab, und rectificirt die rückständige schwerere Flüssigkeit in einer Retorte bei sehr gelinder Wärme bis beinahe zur Trockne. Eine Probe des Destillats schüttle man nun mit etwas kohlensaurem Bleioxyde; färbt sich das letztere (wie es in der Regel der Fall seyn wird) schwarz, so schüttle man das ganze Destillat unter allmähligem Zusatz kleiner Mengen Bleiweiss so lange, bis eine neu hinzugesetzte Probe desselben sich nicht mehr braun färbt, lasse absetzen, filtrire und bewahre das Filtrat in einem gut verschlossenen Glase auf. — Die Ausbeute beträgt ohngefähr so viel, als Schwefel verbraucht worden ist. Metallene Apparate oder Röhren muss man bei der Darstellung des Schwefelkohlenstoffs durchaus vermeiden, denn sie werden stark angegriffen, und der Verlust ist ein doppelter, indem sich dadurch zugleich die Ausbeute an Schwefelkohlenstoff vermindert.

Vorgang. Kohlenstoff und Schwefel wirken in der Kälte nicht aufeinander; leitet man aber über glühende Kohlen den Schwefel in Dampfform, so vereinigen sich die beiden Elemente zu einer chemischen Verbindung.

1 M.-G. C und 2 M.-G. S bilden:

2 M.-G. CS_2.

75 Theile Kohlenstoff erfordern also 400 Theile Schwefel, oder 1 Th. des erstern $5^1/_3$ Th. Schwefel; die Holzkohle ist aber kein reiner Kohlenstoff, sondern enthält, ausser etwas Wasserstoff,

auch noch einige Procente unorganische Bestandtheile. Es wäre daher eigentlich nicht so viel Schwefel nöthig, wenn nicht die Erfahrung gezeigt hätte, dass, während des Aufsteigens des Schwefeldampfes zwischen den glühenden Kohlen, nicht jedes Theilchen zu Schwefelkohlenstoff wird, sondern eine Portion desselben, diejenige nämlich, welche nicht unmittelbar mit glühender Kohle in Berührung kommt, frei entweicht und in die Vorlage übergeht, wo sie in dem mit übergegangenen Schwefelkohlenstoff aufgelöst bleibt. Der Wasserstoff der Kohle veranlasst auch die Bildung von etwas Schwefelwasserstoff. Um den aufgelösten Schwefel abzuscheiden, ist die Rectification vorgeschrieben, und der etwa noch anhängende Schwefelwasserstoff wird durch kohlensaures Blei unter Bildung von Schwefelblei entfernt.

Prüfung. Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringend stinkendem, dem Schwefelwasserstoff einigermaassen ähnlichem Geruch und scharfem, stechendem Geschmack. Sein spec. Gewicht beträgt 1,26. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt er sich in einem offenen Gefässe, ähnlich wie der Aether, ziemlich rasch. Auf Pflanzenfarben zeigt er keine Wirkung. Wasser löst ihn nicht auf, aber von Aether, Weingeist, fetten und ätherischen Oelen wird er leicht aufgenommen. Beim Verdunsten darf er keinen Schwefel, überhaupt nichts Festes zurücklassen. Verflüchtigt er sich zwar vollständig, ertheilt er aber dem Bleiweiss eine schwarze Farbe, so hängt ihm Schwefelwasserstoff an.

Cerium oxydatum.

(Ceriumoxyd.)

Formel: Ce_2O_3.

Bereitung. Aus dem Cerit. 1 Theil feingepulverter und geschlemmter Cerit wird mit 3 Th. Salzsäure von 1,130 spec. Gew., und 1 Th. Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. 2 Tage lang oder überhaupt so lange im Sandbade digerirt, bis die röthlich graue Farbe des Pulvers völlig verschwunden ist, die Auflösung sammt dem Absatze in einer porcellanenen Schale unter beständigem Umrühren zur Trockne abgedampft, die trockne Masse mit Salzsäure gleichmässig befeuchtet, nach einer Stunde

mit 1 Theil Wasser übergossen, das Ganze 1 Stunde lang gelinde erwärmt, dann auf ein Filtrum gebracht und der Rückstand so lange ausgewaschen, als das Ablaufende noch sauer reagirt. Die vereinigten Filtrate schüttelt man mit $^1/_9$ ihres Gewichts zerriebenem schwefelsaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur mehrere — wenigstens 4 — Tage hindurch, bringt hierauf den krystallinischen Bodensatz auf ein Filtrum, und wäscht ihn mit einer in der Kälte gesättigten wässerigen Auflösung des schwefelsauren Kalis so lange, bis das Waschwasser mit Schwefelcyankalium keine rothe Färbung mehr erleidet (kein Eisen mehr enthält). Die dadurch gewonnenen Salzlaugen stellt man zur Gewinnung der *Yttererde* (s. diesen Artikel) bei Seite, das in dem Filtrum befindliche krystallinische Pulver aber spült man mit destillirtem Wasser in eine Schale, erhitzt zum Kochen und setzt unter Umrühren so lange Aetzkalilauge hinzu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt und eine abfiltrirte Probe durch fernern Zusatz von Kalilauge keine Trübung mehr erleidet. Der so erhaltene schmutziggelbe Niederschlag wird mit der überstehenden Flüssigkeit noch einige Stunden warm digerirt, um sicher zu seyn, dass die Zerlegung vollständig erfolgt ist, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Es ist *rohes* Ceriumoxyd, und sein Gewicht beträgt ohngefähr die Hälfte des in Arbeit genommenen Minerals.

Nach Mosander enthält dieses rohe Ceriumoxyd, ausser dem schon früher entdeckten Lanthan, noch mehrere andere Metalle, nämlich das Didym, Erbium und Terbium; die vollständige Scheidung derselben ist ihm aber noch nicht gelungen. Als M. von der Gegenwart der drei letztern Metalle noch keine Kenntniss hatte, gab er ein einfaches Mittel an, das Lanthanoxyd aus dem rohen Ceriumoxyd zu gewinnen. Letzteres sollte nämlich mit Salpetersäure (von 1,40 spec. Gew.), welche zuvor mit ihrer fünfzigfachen Menge Wasser verdünnt war, behandelt, die salpetersaure Lösung zur Trockne verdunstet und das Salz geglüht werden, wo das Lanthanoxyd zurückbleibt, während das Ceriumoxyd selbst von jener verdünnten Säure nicht angegriffen wird. Ich erhielt auf diese Weise $^1/_5$ vom Gewicht des rohen Ceriumoxydes Lanthanoxyd von dunkelgrauröthlicher Farbe. Das so gereinigte Ceriumoxyd besass eine reine ziegelrothe Farbe. Nach M. ist aber reines Ceriumoxyd *citronengelb*, reines Lanthanoxyd *farblos*, Didymoxyd dagegen *dunkelbraun*.

Vorgang. Der Cerit ist wesentlich wasserhaltiges kieselsaures Ceriumoxydul*) = $3\ CeO + SiO_3 + 3\ HO$, enthält aber stets noch Eisen und vielleicht auch stets Yttererde. Er gehört zu denjenigen Kieselverbindungen, welche durch Säuren zerlegt werden. Salzsäure schliesst ihn zwar schon für sich auf, leichter geschieht diess aber, wenn noch Salpetersäure hinzukommt, so dass Königswasser gebildet wird (s. Aurum), dessen Chlor mit dem Cerium und Eisen (und dem Yttrium) Ceriumchlorid, Eisenchlorid und Yttriumchlorid bildet, während der mit diesen Metallen verbunden gewesene Sauerstoff an das Stickstoffoxyd des Königswassers tritt, und die Kieselsäure als ein schleimiges Pulver niederfällt. Ein wenig Kieselsäure bleibt aber aufgelöst, und um diesen Antheil vollständig abzuscheiden, muss die Auflösung zur Trockne verdunstet werden. Bei diesem Eintrocknen verlieren aber die obengenannten Chloride etwas Chlor und verwandeln sich in basische Chloride, welche sich in Wasser nicht mehr vollständig auflösen; daher das Befeuchten der trocknen Masse mit Salzsäure vor der Behandlung mit Wasser. Die nun folgende Behandlung der Auflösung mit schwefelsaurem Kali beruht auf dem Umstande, dass das schwefelsaure Ceriumoxyd mit dem schwefelsauren Kali ein Doppelsalz bildet, welches in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich ist. Aus dem Chlorcerium wird durch Austausch der Bestandtheile mit einer Portion schwefelsaurem Kali: Chlorkalium und schwefelsaures Ceriumoxyd, welches letztere sich dann mit einer andern Portion schwefelsauren Kali's vereinigt. Ich finde es zweckmässiger, gepulvertes schwefelsaures Kali zu nehmen, denn die Ausscheidung erfolgt weit schneller als bei Anwendung ganzer Krystallrinden. Das Chloreisen und Chloryttrium bleiben aufgelöst und werden durch Auswaschen entfernt. Das unlösliche Doppelsalz von schwefelsaurem Ceriumoxyd und schwefelsaurem Kali wird durch ätzendes Kali zerlegt, das Ceriumoxyd schlägt sich als ein gelbes Hydrat nieder, und in der überstehenden Flüssigkeit bleibt das schwefelsaure Kali aufgelöst. Durch Glühen wird das Hydratwasser des Oxydes ausgetrieben.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise dargestellte (rohe) Ceriumoxyd ist ein graurothes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in nicht zu verdünnten

*) Das Ceriumoxydul hier als ein Gemenge von reinem Ceriumoxydul, Lanthan, Didym u. s. w. zu verstehen.

Säuren, mit denen es röthlich-gelbe Auflösungen giebt. Von Verunreinigungen wäre besonders die mit Kieselerde und Eisenoxyd zu berücksichtigen. Die Kieselerde bleibt bei der Behandlung des Präparates mit Salzsäure als ein weisses Pulver zurück, und das Eisenoxyd erkennt man in der Auflösung durch Schwefelcyankalium (s. Bismuthum nitr. praec.).

Chininum purum.

(Reines Chinin.)

Formel: $C_{20}H_{12}NO_2 + 3\ HO = \overset{+}{Ch} + 3\ HO.$

Bereitung. Eine beliebige Menge schwefelsaures Chinin löse man, mit Hülfe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, in der zwanzigfachen Menge destillirten Wassers auf, und tröpfle so lange ätzende Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, und eine abfiltrirte Probe von neu hinzugesetzter Natronlauge nicht mehr getrübt wird. Den pulverigen Niederschlag sammle man, nachdem er sich gesetzt hat, auf einem Filter, wasche ihn mit destillirtem Wasser aus und trockne ihn in gelinder Wärme. — 10 Theile Chininsalz liefern 8 Theile Chinin.

Vorgang. Das gewöhnliche (officinelle) schwefelsaure Chinin ist ein basisches Salz und besteht aus 2 M.-G. Chinin, 1 M.-G. Schwefelsäure und 8 M.-G. Wasser. In Wasser löst es sich nur schwierig auf, leicht aber, wenn es in neutrales oder saures Salz verwandelt wird, daher der Zusatz der verdünnten Schwefelsäure. Das Natron entzieht dem Salze alle Schwefelsäure und lässt das Chinin als Hydrat fallen.

Zur Präcipitation des Chinins eignet sich Ammoniak oder Kali nicht so gut wie Natron, weil dasselbe von jenen beiden Alkalien, wenn auch in geringer Menge, aufgelöst wird.

Prüfung. Das durch Präcipitation gewonnene Chinin ist ein schneeweisses, fein krystallinisches Pulver, ohne Geruch, von sehr bitterm Geschmack. Feuchtes Curcumapapier wird davon braun gefärbt. In der Hitze schmilzt es, verliert sein Wasser und beim Erkalten erstarrt es zu einer harzähnlichen, durchsichtigen Masse; in höherer Temperatur wird es schwarz und verbrennt vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wasser nimmt nur

ganz geringe Mengen davon auf. Starker Alkohol löst es leicht und Aether nimmt $^1/_{60}$ davon auf; die Auflösungen reagiren alkalisch. Von verdünnten Säuren wird es mit der grössten Leichtigkeit aufgelöst. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Chinins zu Chlor und Ammoniak. Reibt man nämlich dasselbe mit Chlorwasser an, und setzt dann ätzendes Ammoniak hinzu, so erfolgt ein dunkelgrasgrüner flockiger Niederschlag. — Verunreinigungen oder Verfälschungen ist das Chinin, wegen seines hohen Preises, nicht selten ausgesetzt. Cinchonin wird erkannt, wenn beim Schütteln mit Aether ein Rückstand bleibt, der, mit Aether ausgewaschen, sehr bitter schmeckt und sich erst auf Zusatz von Alkohol oder einer verdünnten Säure auflöst. Löst sich das Chinin nicht vollständig in Weingeist oder verdünnter Schwefelsäure, so ist es unrein; der Rückstand kann aus den verschiedenartigsten Körpern bestehen: Gyps, wenn er sich beim Erhitzen nicht verändert, aber von vielem Wasser aufgelöst wird; phosphorsaurer Kalk, wenn er sich nur in Salpeter- oder Salzsäure löst; Kreide, wenn dabei ein Brausen entsteht; Stärkmehl, wenn er durch Jod blau wird u. s. w. Man vergleiche übrigens Chinin. sulph.

Chininum citricum.

(Citronensaures Chinin.)

Formel: $4\ C_{20}H_{12}NO_2,\ 2\ HO + C_{12}H_5O_{11} + 11\ Aq =$

$4\ \overset{+}{Ch},\ 2\ HO + \overline{Ci} + 11\ Aq.$

Bereitung. In einen Glaskolben bringe man 1 Theil in der Wärme getrocknete Citronensäure, 4 Theile Chininhydrat und 300 Theile destillirtes Wasser, erhitze zum Kochen, unterhalte das Kochen $^1/_4$ Stunde lang, giesse den Inhalt des Kolbens durch ein leinenes Seihetuch in ein Becherglas oder eine Porcellanschale, und stelle das Gefäss in die Kälte. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle sammle man auf einem Seihetuche, und die Mutterlauge verdunste man noch so oft, als sich nadelförmige Krystalle ausscheiden. Sämmtliche Krystalle lasse man bei gewöhnlicher Temperatur oder bei ganz gelinder Wärme trocknen. Ihr Gewicht wird ohngefähr 5 Theile betragen.

Vorgang. 1 M.-G. Citronensäure nimmt in kochender wässriger Lösung 4 M.-G. Chinin auf. Da nun die in der Wärme getrocknete Citronensäure die Formel $\bar{Ci} + 3\ HO$ und die Zahl 2400, das Chininhydrat die Formel $\overset{+}{Ch} + 3\ HO$ und die Zahl 2363 hat, so bedarf man auf 2400 Theile Citronensäure 9452 Theile Chinin oder auf 1 Theil fast 4 Theile. Die bedeutende Verdünnung mit Wasser ist nöthig, weil sich sonst schon während des Kochens citronensaures Chinin krystallinisch ausscheiden würde. Durch das Koliren wird eine kleine Menge nicht gelösten Chinins entfernt; Filtriren würde zu lange dauern und die Ausscheidung einer grossen Menge citronensauren Chinins auf dem Filter zur Folge haben.

Die letzte Mutterlauge, welche keine gut ausgebildeten Krystalle mehr liefert, wird nicht weggegossen, sondern mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und das dadurch gefällte Chinin zu einer neuen Bereitung aufgehoben.

Prüfung. Das citronensaure Chinin bildet weisse, lockere, seidenglänzende Nadeln ohne Geruch, von intensiv bitterm Geschmack. Bei 100° verliert es 11 Aeq. Wasser (10,6 Proc.), die beiden andern Aeq. Wasser lassen sich aber ohne Zersetzung des Salzes nicht austreiben; bei 160—170° schmilzt es, fängt aber dabei schon an sich zu zersetzen, dann entzündet es sich und hinterlässt eine kohlige Masse, welche langsam ohne Rückstand verbrennt. Es löst sich in 820 Theilen kaltem und in 30 Theilen kochendem Wasser, in 44 Theilen kaltem und in 3 Theilen kochendem Alkohol von 85%. Die Lösungen reagiren neutral.

Chininum ferro-citricum.

(Citronensaures Eisenoxyd-Chinin.)

Formel: $(4\ \overset{+}{Ch},\ 2\ HO + \bar{Ci}) + 12\ (Fe_2O_3 + \bar{Ci} + 3\ HO.)$

Bereitung. 1 Theil citronensaures Chinin und 4 Theile citronensaures Eisenoxyd löse man in 50 Theilen heissem Wasser, verdunste die Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne, zerreibe den Rückstand und bewahre ihn in einem verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt beinahe 5 Theile.

Vorgang. Beim Verdunsten der Lösung der beiden Salze zur Trockne verliert das citronensaure Chinin sein sämmtliches

Krystallwasser, welches in diesem Salze etwa $^1/_{10}$ seines Gewichtes ausmacht; sein Hydratwasser, sowie das Wasser des citronensauren Eisenoxyds entweicht nicht.

Prüfung. Das Präparat bildet eine bräunlich-gelbe, gesprungene Masse, welche zerrieben ein schmutzig-gelbes Pulver darstellt, schmeckt stark bitter, nicht merklich eisenhaft. Es löst sich in 12 Theilen kaltem und viel leichter in heissem Wasser; die Lösung ist gelb und reagirt stark sauer. Alkohol von 85% nimmt bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{170}$, in der Kochhitze $^1/_{18}$ des Präparats auf.

Chininum muriaticum.

(Salzsaures Chinin.)

Formel: $2\,C_{20}H_{12}NO_2 + HCl + 3\,HO = 2\,\overset{+}{Ch} + HCl + 3\,HO$.

Bereitung. 18 Theile gewöhnliches (basisches) schwefelsaures Chinin reibe man mit 5 Theilen krystallisirtem Chlorbaryum innig zusammen, setze nach und nach 200 Theile destillirtes Wasser hinzu, digerire das Ganze in einem Kolben einige Stunden lang bei gelinder Wärme, filtrire hierauf noch warm, und stelle das Filtrat zum Krystallisiren bei Seite. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle sammle man auf Druckpapier zum Trocknen, und die Mutterlauge verdunste man so oft, als sich noch Salz ausscheidet. Die Ausbeute beträgt 15—16 Theile.

Vorgang. Beim Zusammentritt der beiden Salze in wässriger Lösung bilden sich schwefelsaurer Baryt und salzsaures Chinin, von denen letzteres aus der Auflösung mit 3 M.-G. Wasser verbunden heraus krystallisirt. 1 M.-G. Wasser dient, um das Baryum in Baryt und das Chlor in Salzsäure zu verwandeln.

1 M.-G. $2\,\overset{+}{Ch} + SO_3 + 8\,HO$ und 1 M.-G. $BaCl + 2\,HO$ bilden:

1 M.-G. $BaO + SO_3$, 1 M.-G. $2\,\overset{+}{Ch} + HCl + 3\,HO$ u. 6 M.-G. HO.

5450 Theile schwefelsaures Chinin erfordern also 1524 Theile krystallisirtes Chlorbaryum. Nach beendigter Digestion muss noch warm filtrirt werden, weil das salzsaure Chinin schon beim Erkalten der Lösung zum Theil heraus krystallisirt.

Prüfung. Das reine salzsaure Chinin bildet ein dem schwefelsauren Chinin ähnliches, weisses lockeres Salz ohne Geruch,

von intensiv bitterm Geschmack. Im Platinlöffel erhitzt, verbrennt es ohne Rückstand. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 26 Th. Wasser 1 Theil auf, aber in der Kochhitze wird es schon von gleichen Theilen Wasser aufgenommen. In Weingeist löst es sich etwas leichter als in kaltem Wasser. Die Lösungen reagiren neutral. Die wässrige Lösung darf weder mit Chlorbaryum, noch mit verdünnter Schwefelsäure getrübt werden; im ersten Falle würde, wenn eine Trübung entsteht, schwefelsaures Chinin, im zweiten: Chlorbaryum zugegen seyn, beide von nicht richtigem Verhältnisse des schwefelsauren Chinins und salzsauren Baryts bei Bereitung des Präparats herrührend. Wegen sonstiger Verunreinigungen und Verfälschungen verweise ich auf den folgenden Artikel.

Chininum sulphuricum.

(*Schwefelsaures Chinin.*)

Formel: $2\,C_{20}H_{12}NO_2 + SO_3 + 8\,HO = 2\,Ch + SO_3 + 8\,HO$.

Bereitung. 50 Theile gröblich gepulverte Königschinarinde*) digerire man in einem bleiernen Kessel mit 200 Theilen Wasser, welchem zuvor 1 Theil conc. Schwefelsäure zugesetzt worden, bei gelinder Wärme 1 Tag lang, colire durch einen leinenen Spitzbeutel, presse den Rückstand scharf aus, behandle ihn noch einmal ebenso mit 150 Theilen Wasser und $^2/_3$ Theilen Schwefelsäure, und drittens mit 150 Theilen Wasser allein, verdunste sämmtliche, zuvor vereinigte Flüssigkeiten in demselben Kessel bis auf 50 Theile, überlasse sie ein Paar Tage lang der Ruhe, filtrire dann und übersättige sie mit ätzender Natronlauge. Nachdem man sich durch eine Probe überzeugt hat, dass durch fernern Zusatz von Natron keine Trübung mehr entsteht, sammle man den Niederschlag, wenn er sich gesetzt hat, auf einem Filter, wasche ihn mit kaltem Wasser aus und trockne ihn. Die trockne Masse reibe man fein, digerire sie

*) Mit Vortheil kann man sich auch der in den Apotheken erhaltenen Rückstände von den wässrigen Auszügen dieser Rinde, welche noch den grössten Theil des Chinins enthalten, bedienen. Nie sollte aber die in Arbeit zu nehmende Quantität weniger als 10 Pfund betragen. Von frischer Rinde wähle man die sogenannte unbedeckte aus, denn der Bast (fälschlich Splint genannt) ist der hauptsächlichste Sitz der Alkaloide.

mit ihrem 10fachen Gewichte Weingeist von 90% 1 Tag lang in sehr gelinder Wärme, filtrire, wasche den Rückstand mit Weingeist vollständig aus, versetze die geistige Solution mit so viel verdünnter Schwefelsäure, dass sie schwach sauer reagirt, dann mit etwa dem vierten Theile ihres Gewichts Wasser, und ziehe den Weingeist in einer Retorte über. Die rückständige wässrige Flüssigkeit, worin sich jetzt eine Menge feiner Krystalle befinden werden, giesse man in eine porcellanene Schale, spüle die Retorte mit Wasser nach, erwärme die Schale im Sandbade so lange, bis ihr Inhalt nicht mehr nach Weingeist riecht, stelle die Schale einige Tage lang an einen kühlen Ort, sammle die krystallinische Masse auf einem leinenen Seihetuche und presse die gefärbte Mutterlauge ab. Die gelben Krystalle reibe man mit kaltem Wasser zum Brei an, presse sie abermals aus, vertheile sie hierauf wieder in einer grössern Menge Wasser, erwärme, füge so lange ätzende Natronlauge hinzu, bis eine stark alkalische Reaction eingetreten ist, lasse noch einige Stunden digeriren, sammle den gelblichen Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn aus, trockne ihn, löse ihn in Weingeist von 90% auf, filtrire die Solution, sättige sie, wie oben, mit verdünnter Schwefelsäure, ziehe, nach Hinzufügung von Wasser, den Weingeist ab, presse die rückständige Salzmasse von der anhängenden Mutterlauge ab, und trockne sie. Sollte das Salz jetzt noch nicht vollständig weiss seyn, so müsste dieselbe Behandlung mit Aetznatron u. s. w. noch einmal wiederholt werden; dann bekommt man es aber sicher ganz rein. — Die Ausbeute ist verschieden, und wechselt zwischen 1 und 3 Procent vom Gewichte der Rinde.

Gewöhnlich wird das Alkaloid, statt mit Natron, mit Kalk niedergeschlagen (in welchem Falle das Ausziehen der Chinarinde natürlich nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Salzsäure geschehen muss); allein diess Verfahren führt einen Verlust mit sich, da das Chinin vom Kalk in geringer Menge aufgelöst wird. Ebenso verhält es sich bei Anwendung von Kali oder Ammoniak. Aetznatron hingegen löst nichts davon auf, und hat noch vor dem Kalk und Ammoniak den Vortheil, dass es die färbenden Theile dem Alkaloide besser entzieht.

Vorgang. Das Chinin befindet sich nebst ein wenig Cinchonin, in der Königschina an Gerbesäure gebunden. In dieser Verbindung werden aber die Alkaloide selbst von kochendem Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen, leicht hingegen von

sehr verdünnten Säuren. Natron schlägt sie aus dieser Lösung, zum Theil mit mehr oder weniger veränderter Gerbesäure (sogenanntem Chinaroth) verbunden, nieder; ein grosser Theil dieses Chinaroths wird aber von dem überschüssigen Natron wieder aufgelöst und so dem Niederschlage entzogen. Starker Weingeist nimmt die Alkaloide nebst dem grössten Theile der anhängenden färbenden Theile auf, und durch die dann hinzukommende Säure werden schwefelsaure Salze daraus gebildet. Nach Entfernung des Weingeistes krystallisirt das schwefelsaure Chinin (als basisches Salz) grösstentheils heraus, das schwefelsaure Cinchonin bleibt aber nebst ein wenig Chininsalz und der meisten färbenden Materie in der Mutterlauge. Die weitere Behandlung der krystallinischen Masse, namentlich die nochmalige Zerlegung mit Aetznatron u. s. w. hat die vollständige Reinigung des Salzes zum Zweck, und bedarf keiner weitern Erklärung.

Sämmtliche Mutterlaugen giesst man zusammen und behandelt sie entweder mit überschüssigem Natron und hebt den dadurch erhaltenen Niederschlag (unreines Chinin und Cinchonin) zur nächsten Bereitung des Chinins auf; oder man präcipitirt sie mit ätzendem Ammoniak, wäscht die niedergefallene harzige Masse (eine Verbindung der Alkaloide mit Chinaroth, Gerbestoff, Harz u. s. w.) mit Wasser aus, trocknet dieselbe und verwendet sie als Chinoidin.

Prüfung. Das reine schwefelsaure Chinin ist ein vollkommen weisses, sehr lockeres, aus feinen Nadeln und Blättchen bestehendes Salz, dessen Krystallform in das schief rhomboidische System gehört. Es ist geruchlos, besitzt aber einen intensiv bittern Geschmack. Beim Liegen an der Luft verwittert es und verliert 5 M.-G. Wasser; bei 120° gehen abermals 2 M.-G. Wasser fort, aber das letzte M.-G. lässt sich ohne Zersetzung des Salzes nicht austreiben. In der Hitze schmiltzt es; weiter erhitzt wird es roth und verbrennt endlich, ohne Hinterlassung eines Rückstandes. In Wasser ist es schwerlöslich; 336 Theile kaltes nehmen 1 Theil auf, von kochendem erfordert es nur 33 Theile. Die Lösungen reagiren neutral. Ein geringer Zusatz von Säure befördert seine Löslichkeit in Wasser ausserordentlich. In Weingeist löst es sich viel leichter. Aether nimmt dagegen auch nur sehr wenig davon auf. — Im Handel trifft man dieses Präparat häufig verunreinigt und verfälscht. Cinchonin erkennt man durch Schütteln mit 5 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniak, Abfil-

triren des Niederschlags, Auswaschen und Schütteln desselben mit Aether, wenn keine vollkommen klare Lösung erfolgt. Durch das Ammoniak wird nämlich das Salz zerlegt, das ausgeschiedene Chinin löst sich in dem zugesetzten Aether, das Cinchonin hingegen nicht. Man muss desshalb den Niederschlag erst von dem gebildeten schwefelsauren Ammoniak durch Auswaschen trennen, weil letzteres vom Aether nicht aufgelöst wird. Chinidin löst sich etwas in Aether; erfolgt also in der so eben mitgetheilten Probe eine vollständige Lösung, so kann das Chinin doch noch chinidinhaltig seyn. Um in diesem Falle das Chinidin sicher zu erkennen, schüttele man den Ammoniakniederschlag mit Aether, welcher zuvor mit reinem Chinidin gesättigt ist; das im Niederschlage befindliche Chinidin bleibt dann unangegriffen. Salicin giebt sich zu erkennen, wenn das Salz in kalter conc. Schwefelsäure nicht farblos aufgelöst, sondern roth wird; entsteht eine braune oder schwarze Färbung, so können Stärkmehl, Stearinsäure, Zucker oder andere organische Stoffe zugegen seyn. Zucker ertheilt dem mit dem Präparate geschüttelten Wasser einen süssen Geschmack. Stärkmehl bleibt beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure zurück, und wird durch Jod blau. Stearinsäure wird ebenfalls von verdünnter Schwefelsäure nicht aufgenommen, und schmilzt in heissem Wasser zu einem Oele. Gyps, Kreide, phosphorsaurer Kalk zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in Weingeist, und ihre Feuerbeständigkeit aus. Borsäure bleibt beim Glühen des Salzes gleichfalls im Rückstande, löst sich aber in Weingeist und ertheilt diesem beim Brennen eine grüne Farbe. Salmiak entdeckt man mittelst Kalilauge an dem auftretenden Ammoniakgeruche.

Chininum tannicum.

(Gerbesaures Chinin.)

Formel: $3\ C_{20}H_{12}NO_2 + 2\ C_{54}H_{22}O_{34} = 3\ \overset{+}{Ch} + 2\ \bar{Ta}$.

Bereitung. 2 Theile schwefelsaures Chinin reibe man mit 48 Theilen destillirten Wassers an, tröpfele so lange verdünnte Schwefelsäure, bis vollständige Auflösung erfolgt ist, und hierauf so lange eine wässrige Auflösung von Gerbesäure hinzu, als ein Niederschlag erfolgt. 4 Theile Gerbe-

säure werden dazu ausreichen. Den Niederschlag sammle man auf einem Filter, wasche ihn so lange mit Wasser, bis dieses nur noch schwach sauer reagirt, und trockne ihn in gelinder Wärme. Sein Gewicht beträgt 5 Theile.

Vorgang. Die Gerbesäure bildet mit dem Chinin ein doppeltsaures unlösliches Salz.

$$3 \text{ M.-G. } 2 \overset{+}{Ch} + SO_3 + 8 HO \text{ und } 4 \text{ M.-G. } \overline{Ta} \text{ bilden:}$$

$$2 \text{ M.-G. } 3 \overset{+}{Ch} + 2 \overline{Ta}, 3 \text{ M.-G. } SO_3 \text{ und } 24 \text{ M.-G. } HO.$$

16350 Theile schwefelsaures Chinin erfordern daher 30900 Theile Gerbesäure. Mit dem Auswaschen des Niederschlags muss man inne halten, wenn das ablaufende Wasser nicht mehr stark sauer reagirt, weil derselbe in Wasser etwas löslich ist, mithin durch lange fortgesetztes Waschen sich merklich vermindern würde.

Prüfung. Das gerbesaure Chinin ist ein gelblich weisses, unter starker Vergrösserung krystallinisch erscheinendes Pulver von anfangs zusammenziehendem, dann anhaltend bitterm Geschmack. Es schmilzt in der Hitze, bräunt sich, verkohlt und verbrennt endlich vollständig. 1 Theil löst sich in 453 Theilen kaltem und in 21 Theilen heissem Wasser, die Auflösung ist farblos, reagirt sehr schwach sauer, und schmeckt bitter und adstringirend; kalter Alkohol von 80% löst $^1/_{50}$ gerbesaures Chinin mit strohgelber Farbe auf, und von heissem Alkohol bedarf dasselbe nur sein doppeltes Gewicht. Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf das gerbesaure Chinin in der Kälte nicht merklich ein; erhitzt man die Probe, so wird die Verbindung zersetzt, das Chinin löst sich in der Schwefelsäure und die Gerbesäure scheidet sich harzartig aus, verschwindet aber bald darauf ebenfalls; beim Erkalten hingegen treten Chinin und Gerbesäure wieder zu einem gelblichen Niederschlage zusammen.

Chininum valerianicum.

(Baldriansaures Chinin.)

Formel: $2 C_{20} H_{12} NO_2 + C_{10} H_9 O_3 + 4 HO + 20 Aq = \overset{+}{Ch_2} \overline{Va} + 4 HO + 20 Aq.$

Bereitung. 1 Theil reiner Baldriansäure (das dreifache Hydrat) löse man in einem gläsernen Kolben in 180 Th. Wasser

auf, setze 3 Theile reines Chinin (am besten im frischgefällten, noch feuchten Zustande, wobei das anhängende Wasser mit in Anschlag zu bringen, und zugleich zu berücksichtigen ist, dass 10 Theile des gewöhnlichen schwefelsauren Chinins 8 Theilen reinen Chininhydrats entsprechen) hinzu, erwärme bis beinahe zum Kochen, filtrire noch heiss, und stelle das Filtrat in die Kälte. Die nach einigen Tagen angeschossenen Krystalle befreie man von der überstehenden Lauge, verdunste letztere weiter, *aber bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur,* und lasse sämmtliches Salz in gelindester Wärme trocken werden. Die Ausbeute beträgt gegen 5 Theile.

Vorgang. Das Chinin wird, besonders wenn es frisch gefällt ist, von einer verdünnten wässrigen Lösung der Baldriansäure leicht aufgenommen und zwar in derjenigen Quantität, dass ein basisches Salz entsteht.

$$2\ \text{M.-G.}\ \overset{+}{\text{Ch}} + 3\ \text{HO und } 1\ \text{M.-G.}\ \overline{\text{Va}} + 3\ \text{HO bilden:}$$

$$1\ \text{M.-G.}\ \overset{+}{\text{Ch}}_2\overline{\text{Va}} + 4\ \text{HO und } 5\ \text{M.-G. HO.}$$

4725 Theile Chininhydrat bedürfen daher kaum 1500 Theile des dreifachen Hydrats der Säure. Ausser den angegebenen 4 M.-G. Hydratwasser nimmt das Salz noch 20 M.-G. Krystallwasser auf; um es aber in diesem Zustande zu bekommen, muss beim Abdampfen die grösste Vorsicht, d. h. eine möglichst gelinde Wärme angewandt werden. Ohne diese Berücksichtigung entstehen auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Wänden der Abdampfschale ölartige Augen von grünlichgrauer Farbe, welche eben das Hydrat des Salzes (mit 4 HO) sind. Diese Massen bilden in der Wärme einen amorphen, harzigen, in Fäden ziehbaren Sirup, werden aber in der Kälte so spröde, dass sie sich zu einem Pulver zerreiben lassen, welches grauweiss aussieht. Im Anfange, wenn die Solution noch nicht sehr concentrirt ist, krystallisirt das 24 M.-G. Wasser enthaltende Salz ohne Schwierigkeit heraus, bei weiterer Concentration aber kann nur eine sehr gelinde Wärme die Bildung des Hydrats verhindern.

Prüfung. Das baldriansaure Chinin krystallisirt in farblosen, etwas perlmutterglänzenden, schief rhomboidischen Tafeln oder in weissen (undurchsichtigen) sternförmig gruppirten Nadeln, riecht schwach nach Baldriansäure und schmeckt sehr bitter, hintennach an Baldrian erinnernd. In der Wärme wird es zähe, schmilzt sehr leicht zu einem farblosen Liquidum und verwandelt sich

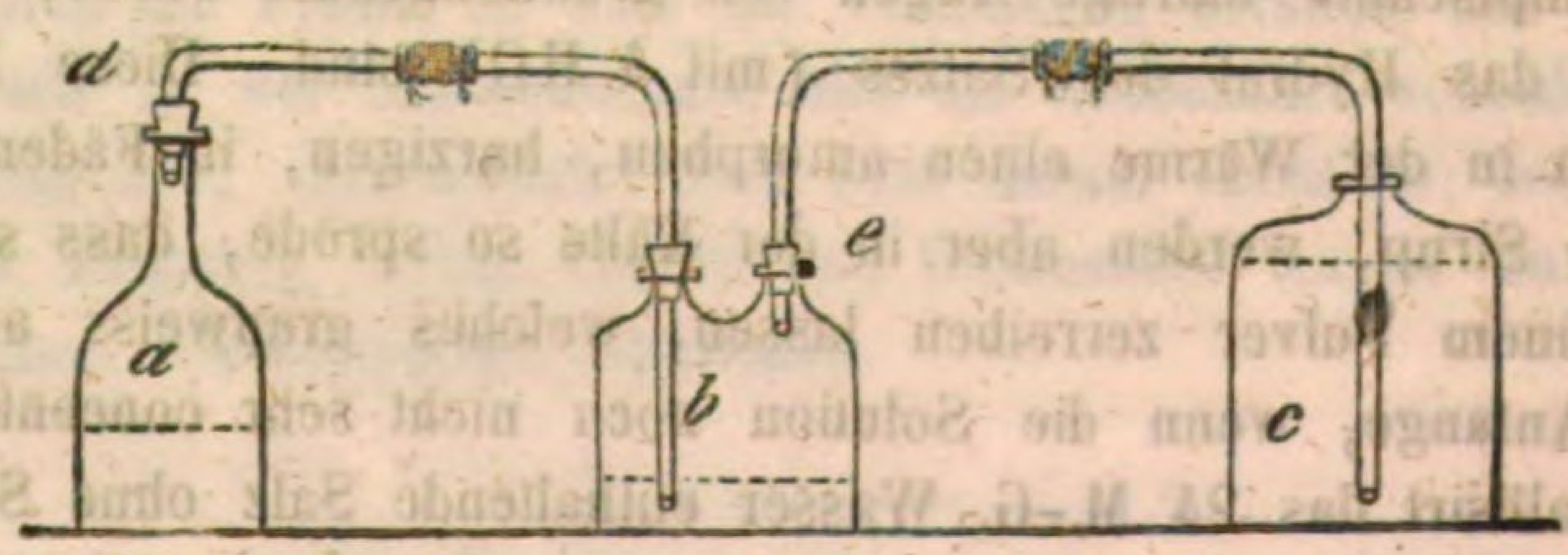
durch Abgabe von Wasser zunächst in das oben erwähnte Hydrat; stärker erhitzt entbindet es weisse Dämpfe, entzündet sich und verbrennt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. 1 Theil des krystallisirten Salzes löst sich in 110 Theilen kaltem und in 40 Th. kochendem Wasser, in 6 Theilen kaltem und in gleichen Theilen kochendem Weingeist von 80$^0/_0$ auf, auch in Aether löst es sich sehr leicht; die Lösungen reagiren neutral. Das amorphe Hydrat des Salzes wird vom Wasser kaum zu $^1/_{1000}$ aufgenommen, doch ertheilt es demselben noch einen bittern Geschmack; Weingeist und Aether wirken dagegen auf diess Hydrat ebenso leicht ein, wie auf das krystallisirte Salz. Etwaige Verfälschungen dieses Salzes ermittelt man auf die in dem Artikel „Chinin. sulph." angegebene Weise.

Chlorum aquosum.

(Aqua oxymuriatica, Acidum muriat. oxygenatum. Chlorwasser.)

Formel: $Cl + xHO$.

Bereitung. Bei dem jetzigen billigen Preise der Salzsäure bedient man sich am bequemsten dieser Säure zur Darstellung des Chlorwassers, und nicht, wie früher, des Kochsalzes und der Schwefelsäure. Der Apparat ist derselbe wie bei der Bereitung des Schwefelwasserstoffwassers.



In die Entwicklungsflasche *a* giesse man 3 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gew. und 1 Theil Wasser, in die Waschflasche *b* so viel Wasser, dass der Boden $^1/_2$ Zoll hoch bedeckt ist, und in die Auffangeflasche *c* 30 Theile destillirtes Wasser. Nachdem die beiden Glasröhren in die beiden Tubulaturen der Waschflasche, wie es der Holzschnitt zeigt, mittelst Korkstöpseln luftdicht eingesetzt, und diese mit Kitt und

Blase verbunden sind, stelle man die Flasche *c* vor, verschliesse aber ihre Mündung nur locker mit einem Streifen Blase, und umgebe beide Flaschen mit schwarzem Papier. Jetzt schütte man zu der in der Entwicklungsflasche befindlichen Säure 1 Theil gepulverten Braunstein, verschliesse die Oeffnung durch einen Korkstöpsel, in welchem der kürzere Schenkel der einen Röhre steckt, und gebe gelindes Kohlenfeuer. Die Gasentwicklung, welche sogleich beginnt, wird gleichmässig fortgesetzt, und wenn in dem Wasser der Flasche *c* keine Blasen mehr emporsteigen, diese sogleich weggenommen, mit einem gutschliessenden Glasstöpsel versehen, und mit Papier umwickelt an einem dunkeln Orte aufbewahrt.

Geschieht die Bereitung des Chlorwassers im Winter bei starker Kälte, so hat man dahin zu sehen, dass das Wasser in den beiden Flaschen keine niedrigere Temperatur als $+ 10^0$ C. besitzt, widrigenfalls das Chlor mit dem Wasser ein krystallinisches Hydrat bilden und die Röhren verstopfen würde.

Vorgang. Kommen Salzsäure und Braunstein (Mangansuperoxyd $= MnO_2$) mit einander in Berührung, so geht der Sauerstoff des letzteren an den Wasserstoff der Säure und bildet Wasser, das Manganmetall verbindet sich mit der Hälfte des Chlors zu Manganchlorür, und die andere Hälfte Chlor entweicht gasförmig. Der Zusatz des Wassers zur Säure hat den Zweck, das Chlor nicht zu rasch zu entwickeln, damit es von dem vorgeschlagenen Wasser in gehöriger Menge absorbirt werden kann.

1 M.-G. MnO_2 und 2 M.-G. HCl bilden:

2 M.-G. HO, 1 M.-G. MnCl und 1 M.-G. Cl

545 Theile reines Mangansuperoxyd bedürfen also 910 Theile wasserfreie Salzsäure oder 3500 Theile Säure von 1,130 spec. Gew. (worin gegen 26 pCt. wasserfreie) zur vollständigen Zerlegung. Da aber der Braunstein, wie er in der Natur vorkommt, niemals ganz rein ist, und ein Ueberschuss desselben nichts schadet, so ist es, in Betracht seines billigen Preises, am besten, die Menge desselben zu verdoppeln, also statt 545 Th. 1090 Th., oder auf 3 Th. Säure 1 Theil zu nehmen. — Es bleibt nun noch nachzuweisen übrig, dass das mit 3 Theilen wässriger Salzsäure (von der angegebenen Stärke) entwickelte Chlor auch im Stande ist, 30 Theile Wasser vollständig zu sättigen.

1 Volum Wasser absorbirt bei mittlerer Temperatur 2 Volumina Chlorgas, und da 1000 Cubikcentimeter Wasser 1000 Gram-

men = 16000 Gran (bayerisches Apothekergewicht), und 2000 C. C. Chlorgas 6,34 Grammen = 101½ Gran wiegen, so nehmen 14400 Gran = 30 Unzen Wasser: 91⅓ Gran (1 Unze Wasser gegen 3 Gran) Chlor auf. In den zur Entwicklung des Chlors verwendeten 3 Theilen (Unzen) Salzsäure sind aber 364 Gr. Chlor enthalten, wovon die Hälfte mit dem Mangan verbunden als Manganchlorür zurückbleibt. Würden nun die freiwerdenden 182 Gran Chlor vom Wasser vollkommen absorbirt, so könnte man damit 60 Unzen Wasser sättigen. Die Erfahrung lehrt aber, dass beim Durchstreichen des Gases durch das Wasser nicht alles davon absorbirt wird, sondern ein Theil in die Luft entweicht. Würde man also nur halb so viel Salzsäure, wie oben vorgeschrieben ist, d. h. nur die stöchiometrische Menge nehmen, so erhielte man kein gesättigtes Chlorwasser; der bedeutende Ueberschuss Chlor zeigt sich mithin nothwendig. Bereitet man grosse Mengen Chlorwasser, so verbinde man, um von dem aus dem Wasser frei entweichenden Chlor nicht zu sehr belästigt zu werden, mit der Flasche *c* durch eine Glasröhre noch eine andere, mit Kalkmilch gefüllte, von der dann das meiste Chlor absorbirt wird. Das Waschen des Chlorwassers in der Flasche *b* hat zum Zweck, Spuren von Mangan und Salzsäure, welche mit herübergerissen seyn könnten, zurückzuhalten. Das Umwickeln der Flaschen mit Papier geschieht, weil das Chlor unter Mitwirkung des Tageslichts (und noch mehr des direkten Sonnenlichts) das Wasser zerlegt und Chlorwasserstoffsäure bildet, während der Sauerstoff des Wassers entweicht.

1 M.-G. Cl und 1 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. ClH und 1 M.-G. O.

Die Verwandlung des Chlors im Chlorwasser zur Salzsäure erfolgt aber, wenn gleich langsamer, auch beim Abschluss des Lichts, und aus diesem Grunde darf das Chlorwasser nicht auf zu lange Zeit — nicht auf mehr als 2 Monate — bereitet werden.

Der Rückstand von der Bereitung des Chlorwassers ist auf Chlormangan zu benutzen, und der darin befindliche (überschüssige) Braunstein wird ausgewaschen, getrocknet und zu einer neuen Behandlung mit Salzsäure aufgehoben.

Prüfung. Gutes gesättigtes Chlorwasser ist eine klare grünlich gelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem höchst erstickendem Geruch und schwach styptischem Geschmack. Eingetauchtes Lack-

muspapier wird augenblicklich dadurch gebleicht. Am Tages- und unendlich schneller noch am direkten Sonnenlichte entfärbt es sich unter Bildung von Salzsäure und Entwicklung von Sauerstoffgas (s. oben); *) ist kein freies Chlor mehr vorhanden, so wird Lackmuspapier nicht mehr gebleicht, sondern nur geröthet. Chlorwasser, welches seine Farbe verloren hat, muss, wenn es auch noch etwas nach Chlor riecht, zum medicinischen Gebrauche verworfen werden. Da die Bildung von Salzsäure gleich nach der Bereitung des Chlorwassers beginnt, so folgt daraus, dass selbst das beste Chlorwasser Salzsäure enthält, ist aber die Menge des Chlors noch überwiegend über die der Salzsäure, so wird das Lackmuspapier dennoch gebleicht. Um nun in diesem Falle die Gegenwart der Salzsäure nachzuweisen, schüttle man das Chlorwasser mit überschüssigem metallischem Quecksilber $^1/_2$ Stunde lang oder so lange, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist, filtrire und prüfe das Filtrat mit Lackmuspapier. Wird dasselbe geröthet, so ist der Gehalt an Salzsäure schon bedeutend; erfolgt keine Röthung, so zeigt salpetersaures Silber in dem Filtrate die leiseste Spur Salzsäure durch eine weisse Opalescirung an. Das Chlor wird nämlich von dem Quecksilber vollständig gebunden und unlöslich gemacht, es entsteht Calomel $= Hg_2Cl$, während die Salzsäure auf das Quecksilber nicht einwirkt. Hatte man das Quecksilber vorher gewogen, so lässt sich aus der Gewichtszunahme, welche es durch das Schütteln erlitten, die Menge des Chlors leicht finden. Dass frisches Chlorwasser in 1 Unze etwa 3 Gran Chlor enthält, wurde schon oben gesagt.

Chromium oxydatum.

(Chromoxyd.)

Formel: Cr_2O_3.

Bereitung. 5 Theile saures chromsaures Kali zerreibe man und vermenge innig damit 1 Theil Schwefel, bringe das Gemenge in einen hessischen Tiegel, bedecke ihn mit einem

*) Man kann auch annehmen, dass der zuerst freigewordene Sauerstoff mit dem noch vorhandenen Chlor unterchlorige Säure (ClO) bildet, welche dann bei weiterer Einwirkung des Lichtes (und Wassers) ebenfalls in Salzsäure und freien Sauerstoff zerfällt.

Ziegelsteine, umgebe ihn in einem Windofen mit Kohlen, und lasse ihn, wenn sich keine Schwefelflammen mehr zeigen, noch $^1/_2$ Stunde lang rothglühen. Nach dem Erkalten des Tiegels zerstosse man die Masse, koche sie mit Wasser aus, gebe den grünen Satz auf ein Filtrum, wasche ihn mit heissem Wasser nach und trockne ihn. Er wird etwa $2^1/_2$ Theile wiegen.

Vorgang. Wird das saure chromsaure Kali $= KO + 2\,CrO_3$ mit Schwefel geglüht, so geht die Hälfte des Sauerstoffs der 2 M.-G. Chromsäure an den Schwefel und bildet Schwefelsäure, welche an das Kali tritt, während das aus der reducirten Chromsäure entstandene Chromoxyd im freien Zustande bleibt.

1 M.-G. $KO + 2\,CrO_3$ und 1 M.-G. S bilden:

1 M.-G. $KO + SO_3$ und 1 M.-G. Cr_2O_3.

1858 Theile saures chromsaures Kali würden also nicht mehr als 200 Theile Schwefel bedürfen; da aber während der Einwirkung beider Theile in der Glühhitze eine Portion Schwefel entweicht, so muss ein Ueberschuss des letztern genommen werden. Demungeachtet entgeht immer ein geringer Theil chromsaures Kali der Zerlegung, denn beim Auskochen der geglühten Masse erhält man eine gelbe Flüssigkeit, welche neben schwefelsaurem Kali und einer Spur Schwefelkalium (das gleichfalls als Nebenprodukt auftritt), noch chromsaures Kali enthält. Das gewonnene Chromoxyd beträgt daher nicht ganz so viel als der Theorie entspricht. Aber dennoch bleibt diese Methode, das Chromoxyd zu bereiten, die billigste und beste.

Prüfung. Das durch Glühen erhaltene Chromoxyd bildet ein schönes, grünes, geruch- und geschmackloses, unschmelzbares Pulver, welches an Wasser nichts, an Säuren kaum etwas Lösliches abgiebt. In den Glasflüssen löst es sich vollständig auf, und ertheilt denselben eine smaragdgrüne Farbe, die sich im Glühen nicht weiter verändert. Mit Salpeter geglüht bildet es eine gelbe Masse, welche sich in Wasser vollständig mit gelber Farbe auflöst. Die Säure des Salpeters oxydirt nämlich das Chromoxyd zu Chromsäure, welche sich mit dem Kali zu chromsaurem Kali verbindet, und Stickoxydgas nebst Salpetersäure entweichen.

1 M.-G. Cr_2O_3 und 2 M.-G. $KO + NO_5$ bilden:

2 M.-G. $KO + CrO_3$, 1 M.-G. NO_2 und 1 M.-G. NO_5.

Cobaltum oxydatum nitricum.

(Salpetersaures Kobaltoxyd.)

Formel: $CoO + NO_5 + 2\,HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge des unter der Bezeichnung R. K. O. („Reines Kobaltoxyd", worin aber stets noch etwas Arsen und Nickel befindlich ist) aus den sächsischen Blaufarbenwerken zu beziehenden schwarzen Kobaltoxydes digerire man 2 Tage lang mit der sechsfachen Menge reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht in einem Glaskolben auf dem Sandbade, und filtrire. Sollte, wie es gewöhnlich der Fall ist, noch eine geringe Menge Oxyd ungelöst geblieben seyn, so wäscht man diess mit Wasser aus und hebt es zu einer neuen Bereitung auf. Die saure Lösung dampfe man in einer porcellanenen Schale über freiem Feuer so weit ab, bis eine herausgenommene Probe Zeichen von Krystallisation giebt, stelle dann die Schale ins Sandbad, erwärme unter beständigem Umrühren noch so lange, als salpetersaure Dämpfe entweichen und bis die Lauge in eine trockne Masse verwandelt worden ist, und bringe das Salz sogleich in ein gut zu verschliessendes Glas. 3 Theile aufgelöstes schwarzes Oxyd liefern $6^3/_4$ Theile trocknes (wasserfreies) salpetersaures Salz.

Soll das Salz in Krystallen erhalten werden, so löse man die trockne Masse in ihrem halben Gewichte destillirten Wassers in der Wärme auf, und lasse die Solution im Sandbade langsam verdunsten. Man bekommt dann, statt $6^3/_4$ Theilen, 8 Theile (mit 2 M.-G. Wasser verbundenes) Salz.

Vorgang. Das als R. K. O. im Handel vorkommende schwarze Kobaltoxyd enthält etwas mehr Sauerstoff als das Oxyd, nämlich auf 6 M.-G. Kobalt 7 M.-G. Sauerstoff $= C_6O_7$. Salpetersäure wirkt nur langsam darauf ein, und löst es erst bei anhaltender Digestion vollständig auf; es bildet sich salpetersaures Kobaltoxyd und Sauerstoff entweicht.

1 M.-G. Co_6O_7 und 6 M.-G. NO_5 bilden:
6 M.-G. $CoO + NO_5$ und 1 M.-G. O.

2914 Theile des schwarzen Oxydes erfordern also 4050 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 15000 Theile Säure von 1,20 spec. Gewicht (worin 73 Proc. Wasser). Bei diesem Verhältniss (1 Th. Oxyd und 5 Th. wässriger Säure) wird aber stets eine gewisse

Menge des erstern ungelöst bleiben, daher die Säure, wenn eine völlige Auflösung erzielt werden soll, um 1—2 Theile vermehrt werden muss. Beim Abdampfen der Lösung zur Trockne hat man, vorzüglich gegen das Ende, sehr vorsichtig zu verfahren, namentlich muss die Hitze nicht zu stark seyn, und durch beständiges Umrühren gemildert werden, weil sich, wenn die freie Salpetersäure entwichen ist, auch leicht ein Theil des salpetersauren Salzes, zunächst in freie Salpetersäure und basisches Salz, zersetzt, dessen Base (CoO) bei weiterer Einwirkung der Hitze durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Säure in Kobaltsuperoxyd $= Co_2O_3$ übergeht, und auch die eines Theils Sauerstoff beraubte Säure fahren lässt. Hat eine solche theilweise Zerlegung des Salzes stattgefunden, so bleibt beim Auflösen in Wasser ein grauer Rückstand, bestehend aus basischem Salze und Superoxyd. Das Präparat zieht sowohl im wasserfreien als im krystallisirten Zustande die Feuchtigkeit der Luft begierig an und zerfliesst.

Prüfung. Das reine salpetersaure Kobaltoxyd bildet entweder ein violettes Pulver oder kleine karmoisinrothe Prismen, riecht schwach nach Salpetersäure, schmeckt stechend und zusammenziehend, zerfliesst an der Luft, und löst sich äusserst leicht in Wasser, auch in Weingeist auf; die Auflösungen reagiren sauer. Die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte wässrige Auflösung darf durch Schwefelwasserstoff auch nach längerm Stehen nicht verändert werden. Entsteht ein gelber Niederschlag, so rührt er von arseniger Säure oder Arsensäure her; ist er dunkelgefärbt, so kann auch Kupferoxyd zugegen seyn. Wird die salpetersaure Kobaltlösung, nachdem sie mit etwas Salmiak versetzt worden, durch überschüssiges Ammoniak nicht ganz klar aufgelöst, sondern bleibt ein brauner Niederschlag, so deutet diess auf Eisenoxyd; der Salmiak dient hier zur Bildung eines Doppelsalzes, welches sich durch Ammoniak nicht zerlegt, widrigenfalls auch etwas Kobaltoxyd als (grünes) basisches Salz gefällt und nicht wieder aufgelöst werden würde. Giebt Kalilauge unter denselben Umständen einen apfelgrünen Niederschlag, so ist Nickeloxyd zugegen; das Kobalt- und Ammoniakhaltige Doppelsalz wird nämlich auch vom Aetzkali (in der Kälte) nicht zerlegt, wohl aber das Nickelsalz. Wenn indessen das Präparat Kupfer und Eisen enthalten sollte, so lässt sich das Nickeloxyd nicht eher mit Sicherheit nachweisen, bis das Kupfer (aus der angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff) und das Eisen (durch Ammo-

niak) entfernt sind, weil diese beiden Metalle auch vom Aetzkali niedergeschlagen werden.

Cobaltum oxydatum phosphoricum aluminatum.

(Kobaltblau, Thenard's Blau, Kobaltultramarin.)

Formel: $9\ CoO + 16\ Al_2O_3 + 3\ PO_5 + xKO$.

Bereitung. 1 Theil des unter der Bezeichnung P. K. O. (phosphorsaures Kobaltoxyd) aus den sächsischen Blaufarbenwerken zu beziehenden rosenrothen Kobaltpräparats löse man in 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure auf, dessgleichen 10 Theile Alaun in 200 Theilen Wasser, vermische beide Auflösungen in einem Hafen, welcher nur zur Hälfte davon angefüllt wird, und setze unter Umrühren so lange eine Auflösung von kohlensaurem Kali hinzu, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, und eine abfiltrirte Probe durch fernern Zusatz von kohlensaurem Kali nicht mehr getrübt wird. 8 Theile gereinigte Potasche werden dazu ausreichen. Den hellrosenrothen Niederschlag wasche man durch Absetzenlassen und Dekantiren vollständig aus, bringe ihn auf einen leinenen Spitzbeutel, presse, trockne und glühe ihn in einem bedeckten und bis auf eine kleine Oeffnung verstrichenen irdenen Tiegel anfangs gelinde, dann aber wenigstens 1 Stunde lang so stark als möglich. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, reibe man die darin befindliche blaue Masse fein und bewahre sie zum Gebrauche auf. Ihr Gewicht wird beinahe 2 Theile betragen.

Vorgang. Das als P. K. O. im Handel vorkommende Kobaltpräparat ist eine Verbindung von 3 M.-G. Kobaltoxyd, 1 M.-G. Phosphorsäure und 8 M.-G. Wasser $= 3\ CoO + PO_5 + 8\ HO$, und, bis auf eine sehr geringe Menge Nickel, chemisch rein. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich leicht auf; kommt dazu eine Auflösung von Alaun ($KO + SO_3,\ Al_2O_3 + 3\ SO_3,\ 24\ HO$), so fällt auf Zusatz von kohlensaurem Kali, ausser dem basisch-phosphorsauren Kobaltoxydhydrat, auch die Thonerde des Alauns als Hydrat mit nieder. Nach dem Verhältnisse: 1 Theil basisch-phosphorsaures Kobaltoxydhydrat (M.-G. = 3200) und 10 Th. Alaun (M.-G. = 5932, $5^1/_3$ M.-G. = 31638), besteht der Niederschlag, abgesehen von dem Hydratwasser, aus 9 M.-G. CoO,

3 M.-G. PO_5 und 16 M.-G. Al_2O_3, welche man sich verschieden gruppirt denken kann, z. B. als: $3\,(3\,CoO + PO_5) + 16\,Al_2O_3$, oder als: $3\,(CoO + PO_5) + 6\,(CoO + 2\,Al_2O_3) + 4\,Al_2O_3$, u. s. w. Ausserdem enthält der Niederschlag aber auch stets ein wenig kohlensaures Kali, welches nicht weggewaschen werden kann, und dessen Kohlensäure mit dem Hydratwasser beim Glühen entweicht. Nach der letzten Betrachtungsweise bestände also das fertige Präparat aus phosphorsaurem Kobaltoxyd, thonsaurem Kobaltoxyd und thonsaurem Kali. Wegen des Kaligehalts fällt das Gewicht des Präparates, welches von 1 Theil basisch phosphorsaurem Kobaltoxydhydrat und 10 Theilen Alaun nur $1^1/_2$ Theile betragen sollte, grösser (beinahe zu 2 Theilen) aus. Um die im Alaun mit der Alaunerde verbundene und die zur Auflösung des basisch-phosphorsauren Kobaltoxydhydrats verbrauchte Schwefelsäure zu binden, sind eigentlich nur 16 M.-G. kohlensaures Kali = 13840 Theile (auf 5 Theile verdünnte Schwefelsäure und 10 Theile Alaun nur $5^1/_2$ Theile) erforderlich; weil aber 1) ein Antheil Kali mit in den Niederschlag eingeht, und 2) die gereinigte Potasche kein chemisch-reines kohlensaures Kali ist, so bedarf man gegen 8 Theile.

Die Waschwässer können auf schwefelsaures Kali benutzt werden.

Prüfung. Das nach der gegebenen Vorschrift bereitete Kobaltblau ist ein schönes, rein und gesättigt blaues, geruch- und geschmackloses Pulver. Von Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser wird es nur in sehr geringer Menge angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen damit rosenroth und scheidet weisse Flocken aus, die auf Zusatz von Wasser vollständig verschwinden. Aetzende Kalilauge zieht beim Kochen nur etwas Thonerde aus.

Coffeïnum.

(Caffeeïn, Theeïn.)

Formel: $C_8H_5N_2O_2 + HO$.

Bereitung. 5 Theile möglichst fein gepulverte Caffeebohnen vermenge man mit 1 Theil Kalkhydrat, bringe das Gemenge in einen Glaskolben (bei grösseren Quantitäten in

eine zinnerne oder kupferne Destillirblase), übergiesse es mit 25 Theilen Alkohol von 80% und digerire einige Tage in gelinder Wärme. Den erkalteten Brei gebe man in einen Verdrängungsapparat (s. den Artikel „Cantharidinum") und wasche mit Alkohol so lange nach, bis die abgelaufene Waschflüssigkeit nicht mehr merklich gefärbt ist, und eine Probe derselben beim Abdampfen keinen krystallinischen Rückstand mehr liefert. Die so gewonnenen klaren geistigen Auszüge unterwerfe man zur Wiedergewinnung des Alkohols und nachdem man ihnen $^1/_6$ ihres Gewichts Wasser zugesetzt hat, der Destillation, giesse die im Destillirapparate gebliebene wässrige Flüssigkeit noch warm in eine Porcellanschale und stelle diese 1 Tag lang in die Kälte. Nun filtrire man den Inhalt der Schale durch ein vorher mit Wasser benetztes Filter, verdunste das Filtrat ziemlich weit und lasse es wiederum einige Tage in der Kälte stehen. Die nach dieser Zeit gebildete krystallinische Ausscheidung befreie man durch Koliren von der Mutterlauge, und verdunste diese noch so oft, als sich Krystalle bilden. Sämmtliche Krystallisationen reinige man durch nochmaliges Auflösen in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle und Umkrystallisiren. — Die Ausbeute beträgt durchschnittlich $^1/_2$ Proc. vom Gewichte des Caffees.

Ganz auf dieselbe Weise verfährt man, wenn man das Caffeeïn aus dem chinesischen Thee darstellen will. Der Thee ist zwar theuerer als der Caffee, liefert dafür aber auch weit mehr Ausbeute. Ich erhielt aus grünem, sowie aus schwarzem Thee durchschnittlich 1,8 bis 2 Proc.

Vorgang. Das Caffeeïn befindet sich in dem Caffee und Thee theils frei, theils an Gerbesäure gebunden. Der Kalk, welcher den gepulverten Droguen vor der Behandlung mit Alkohol zugesetzt wird, hat zum Zweck, die Gerbesäure zu binden; der gerbesaure Kalk ist in Alkohol unlöslich, man erhält daher sogleich einen gerbesäurefreien Auszug. Ausser dem Caffeeïn nimmt aber der Alkohol noch andere, farbige Materien, Chlorophyll, Wachs, fettes Oel auf, welche sich indessen, nachdem der Alkohol durch Destillation entfernt ist, grösstentheils als eine schmierige Masse ausscheiden, die durch Filtration leicht getrennt werden kann. Durch Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle wird das Präparat vollständig rein und weiss.

Prüfung. Das Caffeeïn krystallisirt in langen, biegsamen, weissen, seidenglänzenden, geruchlosen, schwach bitter schmecken-

den Nadeln. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser (8 Proc.), wird matt und leicht zerreiblich; bei 177° schmilzt es und bei 384° sublimirt es unzersetzt in weissen Nadeln. Das krystallisirte wasserhaltige Caffeïn löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 93 Theilen Wasser, 158 Th. Alkohol und 298 Th. Aether; weit grössere Mengen nehmen aber diese Lösungsmittel auf, wenn sie heiss angewendet werden. Sämmtliche Auflösungen reagiren neutral. Gerbesäure schlägt die wässrige Lösung in weissen Flocken nieder. Kein anderes der gewöhnlichen Reagentien erzeugt eine Trübung; aber durch eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid (erhalten durch Sättigen von Jodkalium mit rothem Quecksilberjodid) entsteht ein weisser Niederschlag, der in kurzer Zeit ein Haufwerk von weissen glänzenden Nadeln bildet. Andere Alkaloide geben mit Kaliumquecksilberjodid zwar auch Niederschläge, aber diese bleiben amorph.

Collodium.

(*Collodion.*)

Bereitung. In einen gläsernen Cylinder wiege man 30 Th. concentrirte Schwefelsäure und 20 Theile gepulvertes salpetersaures Kali, vermenge beides durch Umrühren mit einem Glasstabe, setze dann sogleich 1 Theil gereinigte und aufgelockerte Baumwolle, welche zuvor in der Wärme gut ausgetrocknet war, hinzu, lasse dieselbe unter Umrühren *höchstens 5 Minuten lang* darin verweilen, bringe sie hierauf in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale, wasche sie durch wiederholtes Pressen und Erneuern des abgegossenen Wassers gut aus und lasse sie, auf einer Glasplatte ausgebreitet, bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Das trocken gewordene Präparat (wegen seiner explosiven Eigenschaft *Schiessbaumwolle* genannt) zerschneide man mit einer Scheere möglichst fein, übergiesse es in einer Flasche mit seiner dreissigfachen Menge gewöhnlichen Aethers, schüttle einige Minuten lang tüchtig um, lasse die gallertartige Masse noch einige Stunden unter zuweiligem Schütteln stehen, seihe sie dann durch dichte Leinwand und bewahre das Durchgelaufene in einem gut verschlossenen Glase auf.

Schon vorräthige Schiessbaumwolle darf nur dann zur Bereitung des Collodions genommen werden, wenn sie noch keine Veränderung erlitten hat, was man daran erkennt, dass sie feuchtes Lackmuspapier nicht röthet.

Vorgang. Wie in dem Artikel „Acid. nitric." aus einander gesetzt ist, bilden sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Salpeter: saures schwefelsaures Kali und freie Salpetersäure, und zwar bedarf man zur vollständigen Zerlegung des Salpeters in der Wärme ein ihm gleiches Gewicht Schwefelsäure. Obige Vorschrift enthält aber um die Hälfte Schwefelsäure mehr, erstens um durch die Masse der letztern das einigermaassen zu ersetzen, was wegen Mangels künstlich zugebrachter Wärme der vollständigen Zerlegung abgeht, und zweitens um versichert zu seyn, dass die Salpetersäure im concentrirtesten Zustande auftritt. Diesen zweiten Zweck kann man allerdings auch dadurch erreichen, dass man möglichst concentrirte Salpetersäure mit ihrem drittel, halben oder gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt; allein ich ziehe die Behandlung der Baumwolle mit Salpeter und Schwefelsäure derjenigen mit einer Mischung von Salpetersäure vor, weil dadurch ein in Aether vollständiger lösliches Produkt erzielt wird. Man muss aber, wenn es gut ausfallen soll, auch genau nach der Vorschrift verfahren, die Baumwolle in das eben erst bereitete (noch heisse) Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure bringen und nicht länger als 5 Minuten darin lassen; bleibt sie länger darin, so nimmt sie ein gelbliches Ansehen an, verliert ihre Lockerheit und löst sich nur theilweise in Aether. — Die Veränderung, welche die Baumwolle ($C_{12}H_{10}O_{10}$) durch die Einwirkung der Salpetersäure erleidet, besteht darin, dass sie die Elemente von 3 M.-G. Wasser verliert und dafür 3 M.-G. Salpetersäure aufnimmt.

1 M.-G. $C_{12}H_{10}O_{10}$ und 3 M.-G. NO_5 bilden:

1 M.-G. $C_{12}H_7N_3O_{22} = C_{12}H_7O_7 + 3\ NO_5$ und 3 M.-G. HO.

2025 Theile Baumwolle müssten also 3713 Theile Ausbeute geben, allein man erhält fast immer etwas weniger, weil gewöhnlich einige Procente Baumwolle unzersetzt bleiben. Das Produkt (die Schiessbaumwolle) erleidet schon in gelinder Wärme eine anfangende Zersetzung, stärker (bis 131°) erwärmt explodirt es; das Trocknen darf daher nur bei gewöhnlicher Temperatur geschehen. Ja selbst bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich die Schiessbaumwolle mit der Zeit, nimmt dabei einen Geruch nach

Salpetersäure und saure Reaction an, und löst sich um so weniger auf, je weiter die Zersetzung vorgeschritten ist. Am besten wendet man sie daher zum Collodion im frischbereiteten Zustande an. Aether löst das reine Produkt vollkommen auf und lässt die unzersetzte Baumwolle zurück, daher die Lösung auch der besten Schiesswolle niemals klar aussieht. Durch Koliren wird sie ziemlich klar, indem die nicht veränderten Baumwollefasern fast vollständig auf dem Seihetuche bleiben, und was von denselben mit durchgegangen ist, setzt sich in der Ruhe nach und nach ab; übrigens ist die Flüssigkeit gleich nach dem Koliren zur Anwendung geeignet.

Prüfung. Das Collodion ist eine farblose, dickliche, fadenziehende, neutral reagirende Flüssigkeit, welche, auf eine Fläche ausgestrichen, sehr bald ein feines, durchsichtiges, adhäsives, für Luft und Wasser undurchdringliches Häutchen hinterlässt, und sich daher zu verschiedenen chirurgischen, technischen und künstlerischen Anwendungen eignet. Das mit einer bereits z. Th. zersetzten Schiessbaumwolle bereitete Collodion reagirt sauer, giebt, auf eine Fläche gestrichen, eine opake Haut ohne Zusammenhang, und ist daher gänzlich unbrauchbar.

Cuprum bichloratum.

(Cuprum muriaticum. Kupferchlorid, salzsaures Kupferoxyd.)

Formel: $CuCl + 4\ HO$.

Bereitung. In ein Gemisch von 6 Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gew. und 3 Theilen Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. bringe man so lange reine Kupferfeile oder feinzerschnittenes Kupferblech, bis die letzte Portion nicht mehr vollständig aufgelöst wird. Dieser Zeitpunkt wird eintreten, wenn etwas über 1 Theil Kupfer aufgelöst ist. Nun setze man den Kolben in die Wärme, um das noch am Boden befindliche Kupfer aufzulösen, giesse die Solution in eine porcellanene Schale, verdunste sie, anfangs über freiem Feuer, zuletzt aber im Sandbade unter beständigem Umrühren so weit, bis eine herausgenommene Probe der Masse sich beim Erkalten bröcklich und trocken zeigt, nehme hierauf die Schale vom Feuer, agitire ihren Inhalt bis zum völligen Erkalten, und verwahre ihn sogleich in einem gut

verschlossenen Glase vor dem Zutritt der Luft. Die Ausbeute beträgt von 1 Theil aufgelösten Kupfers gegen 3 Theile.

Vorgang. Metallisches Kupfer wird von der Salzsäure allein (bei Abschluss der Luft) nicht angegriffen; wirkt die Luft mit ein, so bildet sich durch den Sauerstoff derselben Kupferoxydul $= Cu_2O$, welches mit 1 M.-G. Chlorwasserstoff: Kupferchlorür und Wasser erzeugt, von denen das erstere durch Hülfe der übrigen, freien Salzsäure aufgelöst erhalten wird. Kommt aber das Kupfer mit einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser) in Berührung, so entsteht, unter Entwicklung von Stickstoffoxyd (das sich beim Eintritt in die Luft zu braungelben Dämpfen von Untersalpetersäure $= NO_4$ oxydirt), Kupferchlorid:

3 M.-G. Cu, 3 M.-G. HCl und 1 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. CuCl, 3 M.-G. HO und 1 M.-G. NO_2.

1188 Theile Kupfer erfordern also 1365 Theile wasserfreie oder 5250 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht (worin gegen 26 Proc. Säure) und 675 Theile wasserfreie oder 2500 Theile Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht (mit 27 Proc. Säure). Die Auflösung erfolgt schon in der Kälte, und nur gegen das Ende, wenn bereits die meiste Säure absorbirt ist, bedarf es der Unterstützung der Wärme, damit die Solution mit Kupfer gesättigt werde. Das Abdampfen muss desshalb gegen das Ende sehr vorsichtig geschehen, weil die Verbindung in starker Hitze, unter Abgabe von Chlor, in Kupferchlorür verwandelt wird.

Prüfung. Das Kupferchlorid bildet, vorsichtig abgedampft, eine aus smaragdgrünen Nadeln bestehende Salzmasse, ist geruchlos, von zusammenziehend eckelhaft metallischem Geschmack, saurer Reaction und zerfliesst an der Luft. Wasser, sowie Weingeist lösen es leicht auf. In der Hitze schmitzt es, verliert erst sein Wasser, dann die Hälfte des Chlors und hinterlässt Kupferchlorür als ein Liquidum, welches beim Erkalten zu einer gelbbraunen Masse erstarrt. Eine Verunreinigung mit E i s e n, wovon das käufliche Kupfer selten ganz frei ist, erkennt man durch Schütteln mit Aetzammoniak, wenn keine vollkommen klare (blaue) Auflösung entsteht, sondern gelbbraune Flocken (Eisenoxydhydrat) zurückbleiben. Das Kupferchlorid bildet nämlich mit dem Ammoniak eine leichtlösliche Verbindung von Chlorammonium und Kupferoxyd-Ammoniak.

1 M.-G. CuCl, 2 M.-G. NH_3 und 1 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $NH_4Cl + (NH_3 + CuO)$;

während das aus dem Eisenchlorid geschiedene Eisen als Oxydhydrat permanent niederfällt:

1 M.-G. Fe_2Cl_3, 3 M.-G. NH_3 und 6 M.-G. HO bilden:
3 M.-G. NH_4Cl und 1 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\,HO$.

Cuprum bichloratum ammoniatum liquidum.

(Cuprum ammoniato-muriaticum liquidum. Flüssiges Ammonium-Kupferchlorid.)

Formel: $CuCl + xNH_4Cl + xHO$.

Bereitung. 1 Theil basisch-kohlensaures Kupferoxyd (s. Cuprum carbon.) reibe man mit 2 Theilen reinen Wassers an, setze vorsichtig so lange reine Salzsäure hinzu, bis alles vollständig aufgelöst worden ist (gegen $2^1/_2$ Theile Säure von 1,130 spec. Gewicht werden hinreichen), füge der Auflösung 14 Th. Salmiak und so viel destillirtes Wasser hinzu, dass sie im Ganzen 70 Theile beträgt, filtrire nöthigen Falls und bewahre den fertigen Liquor in einem mit Glasstöpsel versehenen Glase auf.

Vorgang. Das basisch-kohlensaure Kupferoxyd löst sich mit der grössten Leichtigkeit in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Kupferchlorid auf:

1 M.-G. $CuO + CO_2$, $CuO + HO$ und 2 M.-G. HCl bilden:
2 M.-G. CuCl, 1 M.-G. CO_2 und 3 M.-G. HO.

1380 Theile des Kupfercarbonats erfordern also 910 Theile wasserfreie oder 3500 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht (worin gegen 74 Proc. Wasser). Die übrige Manipulation bedarf keiner Erklärung. Die vorgeschriebene Menge Salmiak entspricht ohngefähr 15 M.-G. auf 1 M.-G. Kupferchlorid.

Prüfung. Das flüssige Kupferchlorid-Ammonium ist eine vollkommen klare, hell smaragdgrüne Flüssigkeit, welche das Lackmuspapier röthet, geruchlos ist, und einen scharfsalzigen, eckelhaft metallischen Geschmack besitzt. Mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, färbt sie sich dunkelblau ohne Trübung; entstehen dadurch bräunliche Flocken, so ist das Präparat eisenhaltig (s. Cupr. bichloratum).

Cuprum bicyanatum.

(Cuprum hydrocyanicum. Kupfercyanid, blausaures Kupferoxyd.)

Formel: $Cu + C_2N = CuCy$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reines Cyankalium löse man in der zehnfachen Menge destillirten Wassers auf, füge so lange eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu, bis eine abfiltrirte Probe durch fernern Zusatz des Kupfersalzes keine Veränderung mehr erleidet (1 Theil Cyankalium erfordert 2 Theile Vitriol), bringe den Niederschlag, nachdem er sich gesetzt hat, auf ein Filter, wasche ihn mit Wasser vollständig aus, d. h. so lange, bis das Waschwasser mit salzsaurem Baryt keine Trübung mehr erleidet, und trockne ihn in gelinder Wärme.

Mit Vortheil kann man sich, statt des reinen, des cyansaures Kali haltigen Cyankaliums (s. Kalium cyanatum fusum) bedienen, denn das cyansaure Kali wird vom schwefelsauren Kupferoxyd nicht präcipitirt. 3 Theile dieses Salzes bedürfen gegen 4 Theile Vitriol. Der Niederschlag wird, wie dort, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält von 2 Theilen Kupfervitriol etwas weniger als 1 Theil Niederschlag.

Vorgang. Kommen Cyankalium und schwefelsaures Kupferoxyd in wässriger Lösung zusammen, so tritt der Sauerstoff des Kupferoxyds an das Kalium, das gebildete Kali an die Schwefelsäure, und das Cyan an das Kupfer.

1 M.-G. KCy und 1 M.-G. $CuO + SO_3 + 5\ HO$ bilden:

1 M.-G. $KO + SO_3$, 1 M.-G. CuCy und 5 M.-G. HO.

815 Theile Cyankalium bedürfen also 1559 Theile Kupfervitriol. Man muss desshalb das Kupfersalz zu dem Cyankalium setzen und nicht umgekehrt verfahren, auch das erstere in geringem Ueberschuss anwenden, weil der Niederschlag im Cyankalium auflöslich ist.

Das cyansaures Kali haltende Cyankalium besteht aus 7 M.-G. Cyankalium und 3 M.-G. cyansaurem Kali, und hat die stöchiometrische Zahl 8750. 8750 Theile desselben bedürfen 7 M.-G. oder 10913 Theile Kupfervitriol zur Fällung, und in der überstehenden Flüssigkeit bleibt in diesem Falle, neben dem neu gebildeten schwefelsauren Kali, auch das cyansaure Kali.

Prüfung. Das Kupfercyanid ist ein grünlich-gelbes geruch-

und geschmackloses Pulver. In einem Platinlöffel erhitzt, schmilzt es unter Aufblähen, färbt sich dunkler, und hinterlässt endlich schwarzes Kupferoxyd (dessen Sauerstoff aus der Luft hinzutrat). — Wasser löst davon leise Spuren auf. Mit Salzsäure übergossen, wird es erst weiss, indem sich etwas Cyan ausscheidet und weisses Kupfercyanür = $Cu_2 Cy$ entsteht, durch grösseren Zusatz der Säure löst es sich aber vollständig und farblos auf; wird diese Auflösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Kupfercyanür als weisser Niederschlag wieder aus, erhitzt man sie aber vor der Verdünnung, so färbt sie sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure und Bildung von Kupferchlorid grün, und erleidet dann natürlich keine Trübung mehr durch Wasser. Bleibt beim Schütteln des Präparats mit Salzsäure ein braunrother Rückstand, so besteht derselbe aus Kupfereisencyanür = $2\,CuCy + FeCy$, und zeigt an, dass das zur Fällung angewandte Cyankalium oder auch der Kupfervitriol eisenhaltig war. Die Theorie der Bildung des Kupfereisencyanürs ist in dem Artikel „Acidum aceticum" nachzulesen.

Cuprum oxydatum.

(Kupferoxyd.)

Formel: CuO.

Bereitung. a) Aus dem basisch-kohlensauren Kupferoxyde. Eine beliebige Menge desselben wird in einen irdenen (hessischen) Schmelztiegel fest eingedrückt, dieser mit einem Ziegelstein bedeckt, allmählig durch umgelegte Kohlen erhitzt, und $^1/_2$ Stunde lang roth geglüht. Noch vor dem völligen Erkalten des Tiegels nehme man das schwarze lockere Pulver heraus und bewahre es in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt von 3 Theilen des angewandten Carbonats 2 Th. — b) Aus dem salpetersauren Kupferoxyde. Einen irdenen Schmelztiegel erhitze man zum Rothglühen, trage löffelweise trockenes salpetersaures Kupferoxyd hinein, jedoch mit der Vorsicht, dass nicht eher eine neue Portion hinzukommt, bis das jedesmal stattfindende Aufschäumen nachgelassen hat, lasse, wenn die zur Zersetzung bestimmte Menge Kupfersalz eingetragen ist, den Tiegel noch $^1/_2$ Stunde lang rothglühen, und bringe das schwarze schwere Pulver noch warm in ein gut zu

verschliessendes Glas. 5 Theile salpetersaures Kupferoxyd geben gegen 2 Theile Oxyd.

Vorgang. a) Das basisch-kohlensaure Kupferoxyd ($CuO + CO_2$, $CuO + HO$) verliert durch's Glühen die Kohlensäure und das Wasser, und hinterlässt reines Kupferoxyd. — b) Das trockene salpetersaure Kupferoxyd lässt gleichfalls seine Säure fahren, diese zerlegt sich aber, wegen Mangel an Wasser, im Momente des Freiwerdens in Untersalpetersäure $= NO_4$ und Sauerstoff, wesshalb die aus dem Tiegel aufsteigenden Dämpfe nicht farblos, sondern braungelb erscheinen. Das Kupferoxyd zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, es muss daher noch warm vor dem Zutritt derselben verschlossen werden.

Prüfung. Das reine Kupferoxyd bildet ein schwarzes Pulver, welches nach der ersten Vorschrift bereitet leicht und locker, nach der zweiten aber schwer und compakt is. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack. In Säuren löst es sich leicht auf, und bildet grüne oder blaue Lösungen, welche durch überschüssiges Ammoniak tief blau, aber nicht getrübt werden: durch wenig Ammoniak entsteht wohl eine (grünliche) Trübung, diese verschwindet aber sogleich wieder durch einen grössern Zusatz von Ammoniak. Die Theorie dieses Verhaltens gegen Ammoniak ist im Allgemeinen, dass das Kupferoxyd seine Säure an das Ammoniak abgiebt, wodurch ein Ammoniaksalz entsteht, welches mit dem Kupferoxyd verbunden anfangs niederfällt, aber durch mehr Ammoniak wieder aufgelöst wird, indem letzteres noch an den Niederschlag tritt. Z. B.

1 M.-G. $CuO + NO_5$ und 1 M.-G. NH_3 bilden:
1 M.-G. $NH_3 + CuO + NO_5$ als grünen Niederschlag,
und dieser mit 1 M.-G. NH_3 und 1 M.-G. HO:
1 M.-G. $NH_4O + NO_5$, $NH_5 + CuO$.

Bleibt bei der Behandlung der Kupferoxyd-Auflösung mit überschüssigem Ammoniak ein brauner flockiger Rückstand, so enthält das Präparat Eisenoxyd.

Cuprum oxydatum aceticum.

(Aerugo depurata seu crystallisata. Neutrales essigsaures Kupferoxyd, gereinigter oder krystallisirter Grünspan.)

Formel: $CuO + \overline{A} + HO$.

Bereitung. 1 Theil käuflichen Grünspan reibe man mit 6 Theilen destillirten Wassers an, erhitze das Gemenge in einer porcellanenen Schale, setze unter beständigem Umrühren so lange concentrirte Essigsäure hinzu, bis vollständige Auflösung erfolgt ist (1 Theil Säure von 1,045 spec. Gew. wird dazu ausreichen), filtrire noch heiss, und stelle das Filtrat an einen kühlen Ort zum Krystallisiren. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle befreie man von der überstehenden Lauge, und verdunste diese so oft, als noch Salz daraus anschiesst. Sämmtliche Krystalle lasse man, auf Druckpapier ausgebreitet, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur trocknen, und bewahre sie in einem verschlossenen Gefässe auf. Sie werden etwas mehr wiegen, als der in Arbeit genommene Grünspan betrug.

Vorgang. Der Grünspan ist basisch-essigsaures Kupferoxyd und hat die Zusammensetzung: $2\,CuO + \overline{A} + 6\,HO$. Er bedarf, um in neutrales, vollkommen in Wasser lösliches Kupfersalz verwandelt zu werden, noch 1 M.-G. Essigsäure, und liefert dann 2 M.-G. neutrales Salz.

1 M.-G. $2\,CuO + \overline{A} + 6\,HO$ und 1 M.-G. $\overline{A}$ bilden:
2 M.-G. $CuO + \overline{A} + HO$ und 4 M.-G. HO.

2305 Theile Grünspan erfordern, genau genommen, nur 1772 Theile Essigsäure von 1,045 spec. Gewicht (worin 64 Proc. Wasser); ein kleiner Ueberschuss an Säure ist aber nothwendig, weil sonst nicht aller Grünspan aufgelöst wird. Die dem Grünspan mechanisch beigemengten Körper, als Weintrester, Holz u. s. w. bleiben beim Filtriren zurück.

Prüfung. Das neutrale essigsaure Kupferoxyd bildet dunkelgrüne rhombische Säulen, welche schwach nach Essigsäure riechen und eckelhaft metallisch schmecken. An der Luft verwittern sie etwas und beschlagen sich mit einem hellgrünlichen Pulver. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{13}$, und beim Kochen $^1/_5$ des Salzes auf; in Weingeist löst es sich gleichfalls,

aber etwas schwerer. In kohlensaurem Ammoniak muss es sich vollkommen klar auflösen.

Cuprum oxydatum carbonicum basicum.

(Basisch kohlensaures Kupferoxyd.)

Formel: $2\,CuO + CO_2 + HO = CuO + CO_2,\ CuO + HO$.

Bereitung. 1 Theil Kupfervitriol löse man in 10 Th. reinen Wassers auf, setze so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natron in der dreifachen Menge Wassers hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht (man bedarf etwas über 1 Th. krystallisirte Soda), befreie denselben durch Absetzenlassen und Dekantiren von dem grössten Theile der anhängenden Salzlauge, bringe ihn dann auf ein Filter, wasche ihn vollständig mit Wasser aus, und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt nicht ganz die Hälfte des angewandten Vitriols.

Vorgang. Kommt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zusammen, so geht die Kohlensäure an das Kupferoxyd, und die Schwefelsäure an das Natron. Das Kupferoxyd ist aber nicht im Stande ein ihm gleiches Aequivalent Kohlensäure dauernd zu binden, sondern es entwickelt sich die Hälfte der Kohlensäure und basisches kohlensaures Kupferoxyd fällt zu Boden.

2 M.-G. $CuO + SO_3 + 5\,HO$ und 2 M.-G. $NaO + CO_2 + 10\,HO$ bilden:

1 M.-G. $2\,CuO + CO_2 + HO$, 2 M.-G. $NaO + SO_3$, 1 M.-G. CO_2 und 29 M.-G. HO.

3118 Theile Kupfervitriol erfordern also 3576 Theile Soda.

Prüfung. Das basisch-kohlensaure Kupferoxyd ist ein angenehm hellgrünes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Säuren unter Brausen, auch in Aetzammoniak leicht löslich ist. In der Glühhitze hinterlässt es reines Kupferoxyd. Das damit gekochte Wasser darf durch Chlorbaryum keine Trübung erleiden, gegentheils hinge ihm noch schwefelsaures Natron an. Eine etwaige Verunreinigung mit Eisenoxyd erkennt man, wie beim reinen Kupferoxyd, durch den bei Behandlung mit Aetzammoniak bleibenden braunen Rückstand. Hatte

man den gemeinen käuflichen Kupfervitriol angewendet, so kann auch Zinkoxyd zugegen seyn. Um hierüber zu entscheiden, löse man etwas von dem Pulver in Salpetersäure auf, versetze die Auflösung mit einem Ueberschuss von Aetzkalilauge, filtrire und tröpfle zu dem Filtrate Schwefelammonium; erfolgt dadurch ein weisser Niederschlag, so ist Zinkoxyd vorhanden. Kupfer- und Eisenoxyd werden nämlich aus der salpetersauren Auflösung durch ätzendes Kali vollständig niedergeschlagen, das Zinkoxyd aber im Ueberschuss des Kalis wieder aufgelöst; aus dieser alkalischen Lösung präcipitirt Schwefelammonium das Zink als Schwefelzink weiss, während Schwefelkalium und freies Ammoniak entstehen, welche letztern beiden nicht auflösend auf das Schwefelzink wirken.

Cuprum oxydatum nitricum.

(Salpetersaures Kupferoxyd.)

Formel der eingetrockneten: $CuO + NO_5$.

Formel des krystallisirten: $CuO + NO_5 + 3\,HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht schütte man in einen geräumigen Glaskolben, setze so lange zerkleinertes metallisches Kupfer (oder auch Kupferhammerschlag) hinzu, bis das Metall nicht mehr merklich angegriffen wird (8 Theile Säure von der angegebenen Stärke nehmen 1 Theil Metall, 7 Theile Säure 1 Theil Hammerschlag auf), setze dann den Kolben ins Sandbad, um die zuletzt eingetragene Portion aufzulösen, reinige erforderlichen Falles die Solution durch Absetzenlassen, Dekantiren und Filtriren, und dampfe sie in einer porcellanenen Schale unter beständigem Umrühren, anfangs über freiem Feuer, gegen das Ende aber, wenn die Masse breiartig wird, im Sandbade vorsichtig zur Trockne ab. Das trockne krystallinische Pulver verwahre man sogleich in einem gut zu verschliessenden Glase vor dem Zutritt der Luft.

Soll das Salz in Krystallen gewonnen werden, so löse man das Pulver in seinem halben Gewichte reinen Wassers in der Wärme auf, und verdunste langsam im Sand- oder Wasserbade. Die in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle müssen schnell zwischen Papier getrocknet und ebenfalls vor dem Zutritt der Luft verwahrt werden.

1 Theil Metall liefert 3 Theile trocknes und nahe an 4 Theile krystallisirtes Salz. Von 1 Theil Kupferhammerschlag bekommt man etwas weniger.

Vorgang. Kommt metallisches Kupfer mit Salpetersäure zusammen, so wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen und aufgelöst. 1 M.-G. Salpetersäure giebt 3 M.-G. Sauerstoff an 3 M.-G. Kupfer ab, das gebildete Kupferoxyd vereinigt sich mit 3 M.-G. Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd, und die der 3 M.-G. Sauerstoff beraubte Salpetersäure entweicht als Stickoxyd $= NO_2$; das letztere aber nimmt, sowie es an die Luft tritt, noch 2 M.-G. Sauerstoff auf, und bildet braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure $= NO_4$.

3 M.-G. Cu und 4 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. $CuO + NO_5$ und 1 M.-G. NO_2,
und dieses mit 2 M.-G. O : NO_4.

1188 Theile Kupfer bedürfen also 2700 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 10,000 Theile von 1,20 spec. Gewicht (worin 27 Proc. wasserfreie Säure). — Bedient man sich des Kupferhammerschlags, so kann man etwas Säure ersparen, denn derselbe ist der Hauptsache nach Kupferoxydul. Es werden dann aus

3 M.-G. Cu_2O und 7 M.-G. NO_5 gebildet:
6 M.-G. $CuO + NO_5$ und 1 M.-G. NO_2.

Oder: 2676 Theile Oxydul bedürfen 4725 Theile wasserfreie Salpetersäure u. s. w.

Das Abdampfen des Salzes zur Trockne muss gegen das Ende mit grosser Vorsicht geschehen, weil die Verbindung der Salpetersäure mit dem Kupferoxyde keine sehr feste ist und sich schon im Sandbade in freie Säure und basisches Salz zerlegen kann, wenn nicht durch beständiges Umrühren die zu grosse Erhitzung einzelner Parthien des Salzes verhindert wird.

Prüfung. Das salpetersaure Kupferoxyd bildet entweder ein blassblaues krystallinisches Pulver oder rein blaue rhombische Säulen, riecht schwach nach Salpetersäure, schmeckt stechend und ekelhaft metallisch und reagirt stark sauer. An der Luft zerfliesst es; Wasser, sowie Weingeist lösen es leicht auf. Im Platinlöffel erhitzt, schmilzt es unter Entbindung von Wasser und Salpetersäure, und hinterlässt ein hellgrünes basisches Salz $= 5\,CuO + NO_5$, welches durch weiteres Erhitzen reines Kupferoxyd hinterlässt. Eisenoxyd, womit es (vom Kupfer her) meistens verunreinigt ist, erkennt man wie beim vorigen Präparate.

Cuprum oxydatum sulphuricum.

(Vitriolum coeruleum. Schwefelsaures Kupferoxyd, Blauer Vitriol.)

Formel: $CuO + SO_3 + 5\ HO$.

Bereitung. In einen gläsernen Kolben wiege man: 2 Theile zerkleinertes metallisches Kupfer, $3^1/_3$ Theile conc. Schwefelsäure, 12 Th. Wasser und 4 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht, stelle ihn ins Sandbad, digerire so lange bei gelinder, zuletzt bis zum Kochen zu verstärkender Wärme, als noch eine Einwirkung auf das Kupfer wahrzunehmen ist, filtrire hierauf und stelle das Filtrat an einen kühlen Ort. Das nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedene Salz sammle man, verdunste die Mutterlauge noch so oft, als etwas daraus anschiesst, und lasse sämmtliche Krystalle auf Druckpapier ausgebreitet an der Luft austrocknen. Die Ausbeute an Vitriol beträgt von 2 Theilen Kupfer über 7 Theile.

Auch hier kann man sich, statt des metallischen Kupfers, mit Vortheil des Kupferhammerschlags bedienen; das Mengenverhältniss bleibt, mit Ausnahme der Salpetersäure, von der man dann nur 2 Theile braucht, dasselbe.

Vorgang. Metallisches Kupfer wird von der verdünnten Schwefelsäure selbst in der Wärme fast gar nicht angegriffen; setzt man aber so viel Salpetersäure hinzu, dass es sich oxydiren kann, so erfolgt die Auflösung ziemlich leicht. Die zu Stickoxyd reducirte Salpetersäure entweicht; das Gas zieht aber an der Luft sogleich wieder Sauerstoff an und bildet braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure.

3 M.-G. Cu, 3 M.-G. SO_3 und 1 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. $CuO + SO_3$ und 1 M.-G. NO_2.

1188 Theile Kupfer erfordern mithin 1839 Theile Schwefelsäure-Hydrat und 2500 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht (mit 27 Proc. wasserfreier Säure). Die übrige Behandlung bedarf keiner Erklärung. — Bedient man sich des Kupferhammerschlags, so bedarf man nur halb so viel Salpetersäure, weil derselbe der Hauptsache nach Oxydul $= Cu_2O$ ist, welches schon die Hälfte des zum Oxyd nöthigen Sauerstoffs enthält.

Gewöhnlich stellt man den Kupfervitriol im Kleinen auf die Weise dar, dass man Kupfer mit conc. Schwefelsäure kocht. Ein Theil Schwefelsäure giebt dabei 1 M.-G. Sauerstoff an das Kupfer

ab und entweicht als schweflige Säure, während das gebildete Kupferoxyd sich mit dem andern Theile Schwefelsäure vereinigt.

1 M.-G. Cu und 2 M.-G. SO_3 bilden:

1 M.-G. CuO + SO_3 und 1 M.-G. SO_2.

396 Theile Kupfer erfordern also 1226 Th. conc. Schwefelsäure. Die Erfahrung lehrt aber, dass diese Quantität Säure nicht ausreicht, weil während des Kochens auch eine Portion Säure unzersetzt entweicht; und selbst bei einem grossen Ueberschuss an Säure findet man im Rückstande neben dem gebildeten schwefelsauren Kupferoxyde noch freies, mehr oder weniger oxydirtes Kupfer. Dieses Verfahren zur Darstellung des Kupfervitriols kann daher nicht unbedingt und nur in dem Falle empfohlen werden, wenn die entweichende schweflige Säure irgend eine nützliche Verwendung, z. B. zum Bleichen der Schwämme u. s. w., gestattet.

Prüfung. Das schwefelsaure Kupferoxyd bildet lasurblaue, durchsichtige, schief rhomboidische Krystalle, ist geruchlos und besitzt einen zusammenziehenden ekelhaft metallischen Geschmack. An der Luft beschlägt es nach und nach, durch Entweichen von etwas Wasser, weiss. In der Hitze schmilzt es, verliert erst sein Wasser und hinterlässt einen fast weissen Rückstand, welcher im Glühen auch die Säure verliert und schwarzes Oxyd bildet. Es löst sich in $3^1/_2$ Theilen kalten und in gleichen Theilen kochenden Wassers, nicht in Weingeist, auf; die Lösung reagirt sauer. Der gemeine (käufliche), aus Kupferkiesen bereitete Vitriol enthält mehrere Verunreinigungen, vorzüglich Eisenoxyd und Zinkoxyd, welche auf die bei Cuprum carbonicum angegebene Weise erkannt werden.

Cuprum oxydatum sulphuricum ammoniatum.

(Cuprum sulphurico-ammoniatum, Cuprum ammoniacale. Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.)

Formel: $(NH_4O + SO_3) + (NH_3 + CuO)$.

Bereitung. Eine beliebige Menge schwefelsaures Kupferoxyd reibe man in einem porcellanenen Mörser fein und setze so lange ätzenden Ammoniakliquor hinzu, bis das Salz vollkommen aufgelöst ist. 1 Theil Vitriol bedarf gegen 3 Theile Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht. Die Solution giesse

man in einen gläsernen Cylinder, in welchem sich ihr doppeltes Gewicht Weingeist von 80% befindet, mische die Flüssigkeiten gut durcheinander, lasse das dadurch gebildete blaue krystallinische Pulver gut absetzen, sammle es auf einem leinenen Seihetuch, presse die anhängende Flüssigkeit ab, breite das Salz auf vielfach zusammengelegtem Druckpapier aus, behandle es unter öfterer Erneuerung des Papiers so lange auf diese Weise, bis es völlig trocken geworden ist und bewahre es in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt fast ebenso viel als der in Arbeit genommene Vitriol wog. — Wünscht man die Verbindung in grossen Krystallen zu haben, so giesse man zuerst die ammoniakalische Solution in den Glascylinder, dann den Weingeist mit der Vorsicht darauf, dass beide Flüssigkeiten sich nicht vermischen, und lasse den Cylinder, mit Blase verbunden, mehrere Wochen lang an einem kühlen Orte stehen. Hierauf mische man alles wohl durch einander und sammle das Salz, wie vorhin angegeben wurde.

Vorgang. Um den bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das schwefelsaure Kupferoxyd stattfindenden Process besser übersehen zu können, denke man sich das Salz in Wasser aufgelöst. Wird zu dieser Auflösung Ammoniak getröpfelt, so entsteht ein grünlicher Niederschlag, der aber durch einen grössern Zusatz von Ammoniak mit der grössten Leichtigkeit zu einer dunkel lasurblauen Flüssigkeit aufgelöst wird. Der grüne Niederschlag bildet sich auf die Weise, dass zu 1 M.-G. wasserfreiem schwefelsaurem Kupferoxyd 1 M.-G. Ammoniak tritt; derselbe ist also zusammengesetzt aus: $NH_3 + CuO + SO_3$. Beim Auflösen in Ammoniak bindet er noch 1 M.-G. desselben und 1 M.-G. Wasser, und kann dann als eine Verbindung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und Kupferoxyd-Ammoniak =

$$(NH_4O + SO_3) + (NH_3 + CuO)$$

betrachtet werden. Gemäss seinem Verhalten in der Wärme (es hinterbleibt nämlich, wenn die Hitze nicht zu stark war, neutrales schwefelsaures Kupferoxyd) könnte man den Körper auch als eine Verbindung von 2 M.-G. Ammoniak, 1 M.-G. schwefelsaurem Kupferoxyd und 1 M.-G. Wasser =

$$2\ NH_3 + (Cu + SO_3) + HO$$

ansehen. Man bedarf also, um diesen Körper zu erzeugen, 1 M.-G. schwefelsaures Kupferoxyd oder 1559 Theile krystallisirten Kupfervitriol $(CuO + SO_3 + 5\ HO)$ und 2 M.-G. Ammoniak

oder 4260 Theile Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew. (worin gegen 10 Procente wasserfreies Ammoniak enthalten sind). Durch Abdampfen lässt sich die Verbindung nicht gewinnen, weil sie sich dabei zersetzt und 1 M.-G. Ammoniak wieder verliert; man muss sich daher zur Entziehung des Wassers eines andern Mittels bedienen, und hierzu eignet sich der Weingeist am besten. In der überstehenden Flüssigkeit bleiben dann nur noch Spuren der Verbindung aufgelöst. Wird der Weingeist schnell hinzugemischt, so fällt das Salz als krystallinisches Pulver nieder; schichtet man ihn aber über die blaue Solution, so entzieht er dieser das Wasser langsam, und das Salz schiesst in langen plattgedrückten Prismen an. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit an der Luft muss es (ohne Anwendung von Wärme) so schnell als möglich getrocknet und in einem verschlossenen Glase aufbewahrt werden.

Aus der geistigen Flüssigkeit lässt sich, nach vorheriger Uebersättigung des Ammoniaks mit Schwefelsäure, der Weingeist durch Destillation wieder gewinnen.

Prüfung. Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak bildet entweder ein lasurblaues krystallinisches Pulver oder ebenso gefärbte lange plattgedrückte Prismen und Nadeln, riecht nach Ammoniak und besitzt einen ammoniakalischen, ekelhaft metallischen Geschmack. In $1^1/_2$ Theilen kalten Wassers muss es sich vollständig auflösen; setzt man zu dieser Auflösung viel Wasser, so zerlegt sie sich, und lässt ein blassblaues Pulver fallen, welches weniger Ammoniak enthält. Dieselbe Veränderung erleidet das Präparat anfangs an der Luft; bleibt es aber längere Zeit der Luft ausgesetzt, so giebt es ein ganzes M.-G. Ammoniak (und 1 M.-G. Wasser) ab, und hinterlässt den schon oben erwähnten grünen Körper: $NH_3 + CuO + SO_3$. Wird dieser letztere vorsichtig erhitzt, so entweicht auch das zweite M.-G. Ammoniak und im Rückstande bleibt ein weisses Pulver, neutrales schwefelsaures Kupferoxyd. Aus dem Angeführten lässt sich die Güte des Präparats leicht beurtheilen.

Cuprum oxydulatum.

(Kupferoxydul.)

Formel: Cu_2O.

Bereitung. a) *Auf trocknem Wege.* In einen irdenen Schmelztiegel, welcher bis zum Rothglühen erhitzt worden ist, stelle man senkrecht neben einander, doch nicht zu dicht beisammen, eine Anzahl etwa 2 Zoll im Quadrat haltender, nicht zu dünner Kupferbleche, nehme sie nach etwa 10 Minuten heraus, entferne die auf beiden Seiten gebildete, beim Erkalten leicht abspringende graue Kruste, nöthigenfalls mit Hülfe eines Messers, stelle die Bleche wieder, eins nach dem andern, in den glühenden Tiegel, nehme nach 5 — 10 Minuten langem Glühen die neu entstandene graue Kruste abermals ab, und wiederhole diese Operation so oft, bis die Bleche dünn wie Papier geworden sind, und ohne Gefahr, metallisches Kupfer abzulösen, nicht mehr abgekratzt werden können. Die erhaltenen grauröthlichen Blättchen zerreibe man zum feinen Pulver, und bewahre dieses in einem verschlossenen Gefässe auf.

b) *Auf nassem Wege.* 1 Theil Kupfervitriol und 1 Th. Milchzucker löse man zusammen in einer porcellanenen Schale in 10 Theilen Wasser auf, füge der (kalten) Lösung so lange Aetzkalilauge hinzu, bis der anfangs entstandene grünliche Niederschlag sich vollständig wieder aufgelöst hat (3 Theile Lauge von 1,333 spec. Gew. werden dazu ausreichen), setze die Schale ins Wasserbad und erwärme unter beständigem Umrühren. Die dunkelblaue klare Flüssigkeit nimmt, noch ehe das Wasser kocht, einen Stich ins Graugrünliche an, fängt dabei an sich zu trüben, die Farbe der Trübung geht bald ins Braune über, wird immer heller, gelb, endlich fast cinnoberroth, und wenn dieser Moment eingetreten ist, entferne man die Schale sogleich aus dem Wasserbade, giesse ihren ganzen Inhalt in eine grosse Menge kaltes Wasser, trenne den Niederschlag von der überstehenden gelben Flüssigkeit, wasche und trockne ihn. — Wird das Erhitzen noch weiter fortgesetzt, so geht der hellrothe (amorphe) Niederschlag in den krystallinischen Zustand über und nimmt eine dunkel-karmoisinrothe Farbe an. Länger als bis zu diesem Zeitpunkte darf aber die Schale, ohne Nachtheil für das Präparat, in keinem Falle erhitzt werden, weil sich sonst dasselbe theilweise höher oxydirt und ein schwärzliches Ansehen annimmt.

Von 7 Theilen krystallisirtem schwefelsaurem Kupferoxyd erhält man 2 Theile Kupferoxydul.

Vorgang. a) Wird metallisches Kupfer bei Zutritt der Luft geglüht, so zieht es den Sauerstoff derselben an und verwandelt sich zunächst in Kupferoxydul; die äusserste Schicht des letztern überzieht sich aber sogleich mit einer feinen Lage Oxyd, welche das darunter liegende Oxydul vor der weitern Einwirkung des Sauerstoffs schützt. Der mit Sauerstoff verbundene Antheil des Kupfers lässt sich leicht von dem Metall ablösen, und bildet krystallinische Blättchen, die zerrieben ein grau-karmoisinrothes glänzendes Pulver darstellen. Wird das Metall zu wiederholten Malen auf dieselbe Weise behandelt, so erhält man in kurzer Zeit eine bedeutende Menge Oxydul, welches freilich nicht ganz frei von Oxyd, aber zu technischen Zwecken, z. B. zur Rothfärbung des Glases sehr geeignet ist. Der Gehalt an Oxyd beträgt darin nach meinen Versuchen etwa $^1/_{20}$.

b) Wenn zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ätzendes Kali gesetzt wird, so entsteht anfangs ein hellgrüner Niederschlag von basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd, indem 2 M.-G. Kali von 3 M.-G. des Kupfersalzes 2 M.-G. Säure aufnehmen und 2 M.-G. neutrales schwefelsaures Kali bilden.

2 M.-G. KO und 3 M.-G. $CuO + SO_3 + 5\ HO$ bilden:
2 M.-G. $KO + SO_3$, 1 M.-G. $3\ CuO + SO_3 + 3\ HO$ u. 12 M.-G. HO.

Durch weitern Zusatz von Kali zerlegt sich aber auch das basisch-schwefelsaure Kupferoxyd in hellblaues Kupferoxydhydrat und freie Schwefelsäure, welche letztere ebenfalls an das Kali tritt, während das Kupferoxydhydrat, selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Kali, ungelöst bleibt.

1 M.-G. KO und 1 M.-G. $3\ CuO + SO_3 + 3\ HO$ bilden:
1 M.-G. $KO + SO_3$ und 3 M.-G. $CuO + HO$.

Enthält aber die Auflösung eine gewisse Quantität Milchzucker, so bildet sich kein permanenter Niederschlag von Kupferoxydhydrat, sondern dieses löst sich in überschüssiger Kalilauge mit der grössten Leichtigkeit zu einer tiefblauen Flüssigkeit vollständig auf, und bildet gleichsam ein kupfersaures Kali. 3 M.-G. Kupferoxydhydrat erfordern zu diesem Zwecke 3 M.-G. Kali und etwa 2 M.-G. krystallisirten Milchzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$).

Im Ganzen bedarf man also: 3 M.-G. Kupfervitriol = 4677 Theile, 2 M.-G. Milchzucker = 4500 Theile und 6 M.-G. wasserfreies Kali = 3540 Theile oder 13615 Theile Aetzkalilauge

von 1,333 spec. Gew. (worin gegen 26 Proc. wasserfreies Kali). Die letztere muss indessen immer in geringem Ueberschusse genommen werden, und so zeigt sich denn das im Eingange angegebene Verhältniss von Kupfervitriol, Milchzucker und Kalilauge als das richtigste.

Die Verbindung des Kupferoxyds mit dem Kali zerlegt sich in der Wärme durch die Mitwirkung des Milchzuckers; das Kupferoxyd giebt die Hälfte seines Sauerstoffs an die Elemente des Milchzuckers und wird zu Kupferoxydul, welches anfangs als gelbes Hydrat herausfällt, aber schnell sein Wasser verlierend eine rothe Farbe annimmt. Die Reaction erfolgt ganz ruhig, ohne Schäumen oder Aufbrausen. Das rasche Abkühlen der Flüssigkeit hat zum Zweck, dem Präparate seine schöne feuerrothe Farbe zu erhalten. In der überstehenden Flüssigkeit, welche unmittelbar nach der Präcipitation farblos erscheint, aber gleich darauf gelb wird, bleibt keine Spur Kupfer aufgelöst. Das wesentlichste aus der Vereinigung des vom Kupferoxyde abgeschiedenen Sauerstoffs mit dem Milchzucker hervorgehende Produkt ist Ameisensäure, ganz so, wie dieselbe bei der Einwirkung des Braunsteins auf den Zucker entsteht (s. Acid. formic.).

Prüfung. Das reine Kupferoxydul bildet entweder (im amorphen Zustande) ein hellkupferrothes, fast mennigrothes, oder (im krystallinischen Zustande) ein dunkelkarmoisinrothes, geruch- und geschmackloses Pulver. Mit Salzsäure übergossen nimmt es sogleich eine weisse Farbe an, und löst sich beim Erwärmen leicht zu einer blassgrünen Flüssigkeit auf; die weisse Färbung beruht auf der sofortigen Bildung von Kupferchlorür:

1 M.-G. Cu_2O und 1 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. Cu_2Cl und 1 M.-G. HO,

welches sich eigentlich farblos auflösen sollte; allein die Neigung des Chlorürs, in Chlorid überzugehen, ist so gross, dass sich auf Kosten der überschüssigen Salzsäure sogleich eine Portion des letztern erzeugt, welches der Auflösung ein grünliches Ansehen giebt. Besitzt das Präparat eine schmutzige, ins Graue oder Schwärzliche spielende Farbe, so enthält es Oxyd.

Digitalinum.

(*Digitalin.*)

Formel: ?

Bereitung. Eine beliebige Menge gröblich gepulverter Blätter der Digitalis purpurea digerire man mit dem achtfachen Gewichte Weingeist von 80% einige Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur, presse aus, wasche den Rückstand noch mit etwas Weingeist nach, filtrire die vereinigten Flüssigkeiten, ziehe davon in einer Retorte den grössten Theil des Weingeistes wieder ab, verdunste den Inhalt der Retorte im Wasserbade zur Consistenz eines gewöhnlichen Extrakts und behandle dasselbe mit einer Mischung von 1 Theil concentrirter Essigsäure und 30 Theilen Wasser im Wasserbade. Die essigsaure Lösung schüttle man mit durch Salzsäure gereinigter Thierkohle, filtrire die Kohle ab, neutralisire das Filtrat mit Ammoniak, fälle es mit einer wässrigen Auflösung der Gerbsäure, sammle den Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn etwas aus, reibe ihn hierauf mit etwa $^1/_6$ seines Gewichts feingepulvertem Bleioxyd zusammen und lasse im Wasserbade austrocknen. Die trockene Masse reibe man fein, ziehe sie bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöheter Temperatur mit Weingeist von 90% aus, filtrire, schüttle das Filtrat mit Thierkohle und verdunste es langsam im Wasserbade. Wenn aller Weingeist entfernt und der Rückstand beinahe trocken geworden ist, spüle man ihn ein paar Mal mit reinem Wasser ab, lasse ihn vollends austrocknen, zerreibe ihn, schüttle ihn mit Aether, löse ihn nach dem Abgiessen des Aethers in warmem Weingeist von 90% und lasse diese Lösung langsam verdunsten. Die Ausbeute beträgt etwa $^1/_{70}$ bis $^1/_{80}$ vom Gewichte der trocknen Digitalis-Blätter.

Vorgang. Ein wichtiges Moment zur Erzielung eines reinen Digitalins und einer nicht allzugeringen Ausbeute ist möglichste Vermeidung höherer Temperatur. Der Weingeist löst das Digitalin schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich auf, entzieht aber dem Vegetabil auch andere, extraktive etc. Materien, und färbt sich daher dunkel. Das geistige Extrakt giebt an verdünnte Essigsäure alles Digitalin und nur einen Theil der farbigen Stoffe ab, und Thierkohle absorbirt die letztern grösstentheils. Nachdem die Essigsäure durch Ammoniak abgestumpft ist, schlägt

Gerbesäure das Digitalin nieder, und um den Niederschlag von der Gerbesäure wieder zu befreien, ist der Zusatz des Bleioxyds, welches mit letzterer eine unlösliche Verbindung bildet, vorgeschrieben. Dem durch Verdunsten der geistigen Lösung erhaltenen Rückstande entzieht Wasser noch eine Spur Extraktivstoff, Aether einige andere fremdartige Materien und nur sehr wenig Digitalin. Durch das letzte Auflösen in Weingeist und langsame Verdunsten dieser Solution erhält man das Digitalin ganz rein.

Prüfung. Das reine Digitalin bildet weisse, warzige, geruchlose Massen von anhaltend bitterm Geschmack, der sich aber im Munde, wegen ihrer Schwerlöslichkeit, nur langsam entwickelt. Sein Staub erregt heftiges Niesen. In nach und nach steigender Hitze färbt es sich, schmilzt, entwickelt saure Dämpfe, entzündet sich und verbrennt ohne Rückstand. Es löst sich in 2000 Theilen kaltem und in 1000 Theilen heissem Wasser, in 288 Theilen Aether von 0,750 spec. Gewicht und in 1250 Theilen Aether von 0,726 spec. Gewicht; vom Weingeist wird es leicht, und in um so grösserer Menge aufgenommen, je wärmer und stärker derselbe ist. Alle diese Lösungen reagiren neutral. Auch Essigsäure löst das Digitalin leicht auf, doch verbindet es sich weder mit dieser noch mit einer andern Säure und verhält sich überhaupt als ein stickstofffreier, chemisch-indifferenter Körper. Mineralsäuren wirken mehr oder minder zersetzend ein; conc. Schwefelsäure löst es rasch mit gelber Farbe, welche schnell smaragdgrün und nach und nach dunkelgrün wird, und später setzen sich grüne Flocken ab; conc. Schwefelsäure giebt eine schwarzbraune Solution, welche durch mehrtägiges Stehen in Braunroth, Grau-Amethyst und endlich in Carmoisinroth übergeht und beim Verdünnen mit Wasser grün erscheint. Von Ammoniak scheint es nicht verändert zu werden, wohl aber von Kali, indem es dadurch nach und nach seinen bittern Geschmack verliert.

Dulcamarinum.

(Dulcamarin, Bittersüssstoff.)

Formel: $C_{65} H_{50} N O_{29}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge fein zerschnittener und zerquetschter Bittersüssstängel digerire man in einer kupfernen

Destillirblase mit ihrem sechsfachen Gewichte Weingeist von 80% zwei Tage lang, presse den vollständig erkalteten Brei stark aus, wiederhole die Digestion des Rückstandes noch einmal mit derselben Menge Weingeist, presse abermals stark aus, lasse die vereinigten Tinkturen absetzen, filtrire, setze dem Filtrate $^1/_6$ seines Gewichts Wasser hinzu und ziehe den Weingeist durch Destillation ab. Die rückständige Flüssigkeit giesse man in eine Porcellanschale, erwärme im Sand- oder Wasserbade so lange, bis der letzte Rest von Weingeist entfernt ist, verdünne wieder mit Wasser, filtrire und fälle das Hydrat mit einem wässrigen Galläpfelauszuge im Ueberschuss. Den dadurch erzeugten Niederschlag lasse man absetzen, sammle ihn auf einem leinenen Seihetuche und wasche ihn so lange mit Wasser, bis dasselbe farblos und ziemlich geschmacklos abläuft.

Gleichzeitig löse man (auf 6 Pfund in Arbeit genommener, getrockneter Bittersüssstängel bezogen) 16 Unzen Bleizucker in heissem Wasser auf, setze der Solution 2 Unzen gebrannten Kalk, mit Wasser zur Milch abgerieben, hinzu, digerire den bald entstandenen dicklichen Brei noch einige Stunden, bringe ihn auf Leinwand und wasche ihn so lange mit heissem Wasser, bis die Waschflüssigkeit bleifrei abläuft.

Diesen Niederschlag von Bieioxydhydrat setze man feucht dem obigen noch feuchten gerbesauren Niederschlage zu, lasse die vereinigte Masse mehrere Stunden lang unter fleissigem Umrühren warm digeriren, dann auf dem Wasserbade eintrocknen, reibe den trocknen Rückstand fein und ziehe ihn mit Alkohol von 90% wiederholt aus. Von den geistigen Auszügen ziehe man den grössten Theil des Alkohols ab, die nunmehrige Tinktur lasse man in sehr gelinder Wärme eintrocknen, und das Produkt bewahre man in einem Glase auf. — Die Ausbeute ist sehr gering; 6 Pfund getrocknete Bittersüssstängel liefern kaum 1 Drachme Dulcamarin.

Vorgang. Die Bittersüssstängel enthalten das Dulcamarin als salzige Verbindung in in Wasser und Weingeist leicht löslichem Zustande; da aber das Wasser denselben zugleich eine weit grössere Menge von andern Stoffen entzieht als der Weingeist, und die Gegenwart dieser Stoffe in Lösung die Reinigung des Dulcamarins erschweren würde, so ist als Extraktionsmittel der Weingeist vorgeschrieben. Galläpfelauszug fällt aus dem vom Weingeiste befreieten Auszuge der Stängel, nebst verschiedenen andern

Materien auch das Dulcamarin. Der gerbsaure Niederschlag wird von dem Bleioxydhydrate wiederum zersetzt, die Gerbesäure und die übrigen Materien verbinden sich mit dem Bleioxyde zu unlöslichen Produkten, das Dulcamarin wird frei, und kann nun mittelst Alkohol ausgezogen werden.

Prüfung. Das Dulcamarin ist eine blassgelbe, durchsichtige, harzartig spröde, luftbeständige Masse, als Pulver weiss mit einem Stich ins Gelbe. Geruchlos, mit Wasser oder mit Weingeist angefeuchtet und erwärmt den Geruch des frischen Bittersüss entwickelnd. Geschmack anfangs sehr bitter, hinterher aber anhaltend süss. Bis auf 100° erhitzt, verliert das lufttrockne Dulcamarin 8 Proc. Wasser; bis 120° erleidet es keine weitere Gewichtsabnahme, backt aber etwas zusammen; bei 165° wird es weich, erst über 200° flüssig, ist dann aber schon partiell zersetzt, in noch höherer Hitze verkohlt es unter sehr schwachem Horngeruche und Entbindung saurer Dämpfe, und verbrennt bei Luftzutritte vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Wasser löst vom Dulcamarin nur $^1/_{1075}$ seines Gewichts auf; die Solution ist farblos, riecht schwach bittersüssartig, schmeckt deutlich nach Bittersüss, reagirt neutral, wird von Gerbesäure sogleich weiss flockig getrübt, durch andere Reagentien nicht verändert.

Alkohol von 90% löst $^1/_{10}$, in der Wärme aber noch weit mehr auf; die kaltgesättigte Lösung ist blassweingelb, schmeckt stark bittersüss und reagirt schwach alkalisch, wird von Quecksilberchlorid weiss, von Platinchlorid gelblich getrübt. Aether löst nur $^1/_{1440}$ auf. Säuren wirken rasch lösend. In Ammoniakliquor quillt es gallertartig auf, ohne sich zu lösen.

Ergotinum officinale.

(Officinelles Ergotin.)

Bereitung. Eine beliebige Menge gröblich gepulvertes Mutterkorn digerire man mit der achtfachen Menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage lang, presse aus, wasche den Rückstand noch ein- bis zweimal mit Wasser nach, erhitze die vereinigten Flüssigkeiten zum Kochen, filtrire sie nach dem Erkalten und dampfe das Filtrat im Wasserbade zum Sirup

ab. Den Sirup schüttle man mit seiner achtfachen Menge Weingeist von 80%, filtrire, ziehe von dem Filtrate den grössten Theil des Weingeistes in einer Retorte bei mässiger Wärme ab und verdunste endlich den Inhalt der Retorte im Wasserbade zur Consistenz eines gewöhnlichen Extrakts.

Vorgang. Die Behandlung des wässrigen Extrakts mit Weingeist hat zum Zweck, alle darin unauflöslichen sogenannten gummösen Theile, welche keine Wirksamkeit besitzen, abzuscheiden.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise erhaltene Ergotin ist ein klares dunkelbraunes Extrakt von angenehmem, dem gebratenen Fleische einigermaassen ähnlichem Geruche und stechend bitterm, dem verdorbenen Getreide ähnlichem Geschmacke. In Wasser und Weingeist löst es sich mit rothbrauner Farbe klar auf. Mit Kalilauge geschüttelt, riecht es stark häringsartig.

Ferrum bromatum.

(Ferrum hydrobromicum. Einfach Bromeisen, Eisenbromür.)

Formel: $FeBr + 2\,HO$.

Bereitung. In einen Glaskolben gebe man 2 Theile Brom, 2 Theile Wasser und nach und nach in kleinen Portionen unter beständigem Umschütteln 1 Theil gepulvertes Eisen. Wenn keine Einwirkung mehr stattfindet, was man daran erkennt, dass die braune Farbe der Flüssigkeit in eine blassgrüne übergegangen ist, filtrire man von dem überschüssig zugesetzten Eisen und der aus dem aufgelösten Eisen abgeschiedenen Kohle, verdunste das Filtrat in einer blanken eisernen Schale unter beständigem Umrühren auf dem Sandbade zur Trockne, und thue das Salz schnell in ein gut zu verschliessendes Glas. Sein Gewicht wird 3 bis $3\frac{1}{2}$ Theile betragen.

Vorgang. Brom vereinigt sich direkt mit dem Eisen; die Gegenwart von Wasser (welches auf dem Brom schwimmt) verhindert, dass während der Reaction, welche immer mit Entwicklung von Wärme verbunden ist, viel Brom entweicht, und damit die Einwirkung nicht zu stürmisch erfolge, wird das Eisen nach und nach hinzugesetzt.

1 M.-G. Br und 1 M.-G. Fe bilden:

1 M.-G. FeBr.

1000 Theile Brom bedürfen also nur 350 Th. Eisen; ein Ueberschuss des letztern schadet nicht. Die Solution zieht mit grösster Begierde Sauerstoff aus der Luft an, welcher an eine Portion Eisen tritt und Eisenoxyd bildet; das dadurch ausgeschiedene Brom geht an einen andern Theil Eisenbromür und bildet Eisenbromid. Der genaue Vorgang dabei ist ohne Zweifel ganz derselbe wie beim Eisenchlorür.

Durch möglichst rasches Verdunsten und durch Anwendung einer eisernen Abdampfschale lässt sich diese Zersetzung, wenn auch nicht ganz verhindern, doch wenigstens auf einen kleinen Theil beschränken. Wenn die Masse anfängt, dicklich zu werden, muss man sie öfters vom Feuer nehmen, um zu versuchen, ob sie nicht während des Erkaltens erhärtet, und, wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, sogleich in ein Glas verschliessen.

Prüfung. Das zur Trockne verdunstete (noch 2 M.-G. Wasser enthaltende) Eisenbromür bildet ein grauweisses oder grünlichgelbes krystallinisches Pulver, ist geruchlos und schmeckt anfangs stechend salzig, hinterher süsslich zusammenziehend. An der Luft zerfliesst es und oxydirt sich (s. oben). In Wasser und Weingeist löst es sich leicht auf, mit Zurücklassung des durch den Einfluss der Luft entstandenen Oxydes; die Auflösungen reagiren sauer. In seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften gleicht es am meisten dem Eisenchlorür. Von diesem unterscheidet es sich dadurch, dass, nachdem man das Eisen durch Aetzkalilauge herauspräcipitirt hat, die überstehende Flüssigkeit (das Bromkalium) auf Zusatz von Chlorwasser eine röthliche Farbe annimmt, während beim Eisenchlorür die überstehende Flüssigkeit höchstens blassgelblich-grün, wie verdünntes Chlorwasser, wird. Das Chlor trennt nämlich vom Bromkalium das Brom, tritt an dessen Stelle, und das in Freiheit gesetzte Brom bleibt als solches aufgelöst. Eine Beimischung von Eisenchlorür lässt sich jedoch, wie leicht einzusehen, auf diese Weise nicht erkennen; für einen solchen Fall verweise ich auf den Artikel „Hydrargyrum bromatum".

Ferrum chloratum.

(Ferrum muriaticum oxydulatum. Eisenchlorür, salzsaures Eisenoxydul.)

Formel des eingetrockneten: $FeCl + 2\ HO$.
Formel des krystallisirten: $FeCl + 4\ HO$.

Bereitung. In einen geräumigen Glaskolben bringe man 4 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht, setze nach und nach 1 Theil zerkleinertes Eisen (Feil- oder Drehspäne) hinzu, stelle, wenn die erste heftige Einwirkung vorüber ist, den Kolben ins Sandbad, digerire so lange, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und filtrire. Die klare hellgrüne Lösung verdampfe man, nach Hinzufügung von $^1/_4$ Theil Salzsäure, anfangs in einer Retorte über freiem Feuer, später, wenn etwa noch $^1/_3$ zurück ist, in einer porcellanenen Schale unter beständigem Umrühren im Sandbade bei gelinder Wärme zur Trockne, und bringe das krystallinische Pulver noch warm in ein gut zu verschliessendes Glas. Es wird $2^3/_4$ Theile wiegen.

Soll das Salz in Krystallen erhalten werden, so verdunste man nur kurze Zeit, giesse die Lauge in einen Cylinder, verbinde denselben mit Blase und stelle ihn in die Kälte. Die ausgeschiedenen grünen Krystalle trockne man schnell zwischen Papier und verwahre sie in einem Glase sorgfältig vor Luft und Feuchtigkeit.

Vorgang. Metallisches Eisen wird von der wässrigen Salzsäure lebhaft angegriffen und aufgelöst; damit die Einwirkung nicht zu stürmisch erfolge und das Ganze übersteige, muss das Eisen nach und nach der Säure (oder umgekehrt, die Säure nach und nach dem Eisen) zugesetzt werden. Das Chlor der Salzsäure tritt dabei an das Eisen und bildet Eisenchlorür, und der Wasserstoff der Salzsäure entweicht. Das sich entbindende Gas besitzt einen unangenehmen Geruch wegen beigemischtem leichtem Kohlenwasserstoffgas $= CH_2$, welches sich auf Kosten des, selbst in dem besten Eisen befindlichen, Kohlenstoffs erzeugt. Der Kohlenstoff ist aber in dem Eisen theils chemisch gebunden, theils als Gemengtheil vorhanden; nur jener bildet den Kohlenwasserstoff, und zwar, wegen überschüssigen Wasserstoffs, den leichten, während der beigemengte Kohlenstoff als schwarze Flocken zu Boden fällt und durch Filtration getrennt werden muss. Mitunter enthält das Eisen auch Spuren von Phosphor und Schwefel,

in welchem Falle noch Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auftreten.

1 M.-G. Fe und 1 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. FeCl und 1 M.-G. H.

350 Theile Eisen erfordern also 455 Theile wasserfreie Salzsäure oder 1750 Theile von 1,130 spec. Gew. (worin 26 Proc. Säure). In obigem Verhältniss (4 Theile Säure und 1 Theil Eisen) ist zu wenig Säure, um alles Eisen aufzulösen, was den doppelten Vortheil gewährt, dass sich nur Chlorür bildet, und dass etwaige fremde Metalle, die sich mitunter in den Feilspänen finden, z. B. Kupfer, zurückbleiben. Die neutrale Solution zieht beim Abdampfen, selbst wenn etwas metallisches Eisen hinzugefügt wird, begierig den Sauerstoff der Luft an und überzieht sich mit einer gelben Haut, welche aus $Fe_2Cl_3 + 3\,(Fe_2O_3)_2\,(HO)_3$ besteht, während zugleich eine Portion Chlorid in der Auflösung bleibt. Es werden nämlich aus:

36 M.-G. FeCl, 18 M.-G. O und 9 M.-G. HO gebildet:
11 M.-G. Fe_2Cl_3 und 1 M.-G. $Fe_2Cl_3 + 3\,(Fe_2O_3)_2\,(HO)_3$.

Um diese Zersetzung zu vermeiden, genügt es, der filtrirten Solution etwas freie Salzsäure hinzuzufügen und das Abdampfen anfangs in einer Retorte vorzunehmen. Doch muss das Abdampfen möglichst rasch geschehen, und nur später, wenn die Masse breiartige Consistenz annimmt, wende man sehr gelinde Wärme an, weil sonst durch die vereinigte Wirkung der Hitze und Luft (letztere kann wegen der gegen das Ende schwächern Dampfentwicklung nicht mehr so vollständig, wie im Anfange, abgehalten werden) das Salz gelb wird.

Auch die zur Krystallisation bestimmte Lauge muss aus den angeführten Gründen nicht der offnen Luft ausgesetzt werden.

Prüfung. Das krystallisirte Eisenchlorür bildet hellgrüne, durchsichtige rhombische Pyramiden, das zur Trockne abgedampfte ein weisses, gewöhnlich etwas ins Gelblichgrüne spielendes Salzpulver, ist geruchlos und besitzt einen anfangs stechend salzigen, dann süsslich zusammenziehenden Geschmack. In Wasser und Weingeist löst es sich leicht auf; die Lösungen reagiren sauer. An der Luft zerfliesst es und zersetzt sich zugleich durch Aufnahme von Sauerstoff, unter Abscheidung eines bräunlich-gelben Pulvers, auf die schon oben angegebene Weise; in dem flüssigen Antheile befindet sich dann Eisenchlorid, und Kaliumschwefel-

cyanid bewirkt jetzt, durch Bildung von rothem Schwefelcyaneisen, eine rothe Färbung.

1 M.-G. Fe_2Cl_3 und 3 M.-G. $KCyS_2$ bilden:

1 M.-G. 2 Fe + 3 CyS_2 und 3 M.-G. KCl.

Auch ohne gerade zu zerfliessen, oxydirt sich das Salz schon nach und nach in nicht sorgfältig verschlossenen Gefässen, nimmt dadurch eine gelbliche Farbe an und löst sich nicht mehr ganz vollständig auf. Die Zersetzung schreitet dabei jedoch nur sehr langsam fort, und selbst an offner Luft befindet sich in dem zerflossenen Salze noch nach Monaten eine beträchtliche Menge Eisenchlorür. In der Glühhitze verflüchtigt es sich fast vollständig, wenn die Luft abgehalten wird, und bildet ein weisses Sublimat; bei Zutritt der Luft hingegen zersetzt sich ein Theil in Chlor und Eisen, welches letztere als Oxyd zurückbleibt.

Eine etwaige Verunreinigung mit Kupfer giebt sich beim Uebersättigen der Auflösung mit Ammoniak, durch die blaue Farbe der über dem niedergeschlagenen Eisenoxydul stehenden Flüssigkeit, zu erkennen.

Ferrum sesquichloratum.

(Ferrum muriaticum oxydatum. Eisenchlorid, salzsaures Eisenoxyd.)

Formel: $Fe_2Cl_3 + 6\,HO$.

Bereitung. 1 Theil metallisches Eisen behandle man auf die beim vorigen Präparate angegebene Weise mit 4 Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gew., filtrire die Solution, füge derselben noch 2 Theile Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure von 1,20 sp. Gew. hinzu, erhitze das Ganze im Kolben so lange, als gelbbraune Dämpfe entweichen, giesse hierauf in eine porcellanene Schale aus, verdunste unter beständigem Umrühren mit einem gläsernen Stabe bis zum Sirup oder bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt (was eintritt, wenn das Gewicht der Salzlauge viermal mehr beträgt als dasjenige des aufgelösten Eisens), und stelle die Schale auf einen Teller und mit einer Glasglocke bedeckt bei Seite. Zur Abhaltung der Feuchtigkeit der Luft bestreiche man den Teller da, wo ihn der Rand der Glasglocke berührt, mit Talg. Die Salzlauge fängt schon am folgenden Tage an zu krystallisiren, und wenn alles in eine trockene Salzmasse verwandelt ist, erwärme man die Schale einige

Augenblicke, zerkleinere die sich jetzt leicht ablösende Masse, gebe sie in ein Glas, verschliesse diess sorgfältig und bewahre es an einem dunkeln Orte oder mit Papier umwickelt auf. Schneller noch erhält man das Salz trocken, wenn man die zum Sirup verdunstete Lauge, nachdem sie vom Feuer genommen, bis zum vollständigen Erkalten agitirt. — 1 Theil aufgelöstes Eisen liefert fast 4 Theile krystallisirtes Chlorid.

Vorgang. Beim Auflösen des Eisens in Salzsäure bildet sich, wie diess schon bei dem vorigen Präparate aus einander gesetzt wurde, Eisenchlorür. Damit dieses in Chlorid umgewandelt werde, bedarf es noch die Hälfte seines Chlors, daher der Zusatz von 2 Theilen Salzsäure zu der mit 4 Theilen Salzsäure bereiteten Lösung. Letztere ist aber nicht im Stande, das Chlor jener Salzsäure sich anzueignen, wenn es nicht durch ein anderes Mittel in Freiheit gesetzt wird, und zu diesem Zwecke dient die Salpetersäure:

6 M.-G. Fe und 6 M.-G. ClH bilden:
6 M.-G. FeCl und 6 M.-G. H.

Ferner: 6 M.-G. FeCl, 3 M.-G. ClH und 1 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. Fe_2Cl_3, 1 M.-G. NO_2 und 3 M.-G. HO,
und das NO_2 geht an der Luft in NO_4 über.

2100 Theile Eisen bedürfen also 2730 + 1365 = 4095 Theile wasserfreie Salzsäure oder 10500 + 5250 = 15750 Theile von 1,130 spec. Gew. und 675 Theile wasserfreie Salpetersäure oder 2500 Theile von 1,20 spec. Gew. Aus den bei Ferr. chlorat. angeführten Gründen wurden aber auf 1 Theil Eisen zur Bildung von Chlorür nur 4 Theile Salzsäure vorgeschrieben; das überschüssige Eisen bleibt auf dem Filter zurück. Die durch den zweiten Antheil Salzsäure und durch die Salpetersäure in Chlorid verwandelte Lösung darf nur bis zum Krystallisationspunkte, nicht aber, wie es häufig geschieht, über Feuer zur Trockne gebracht werden, denn sonst zerlegt sie sich theilweise und bildet eine braunrothe Masse, welche beim Wiederauflösen in Wasser viel Eisenoxyd zurücklässt. Ich fand, dass das 6 M.-G. Wasser enthaltende Eisenchlorid*) durch diese Behandlung in der Wärme

*) Der Wassergehalt des krystallisirten Eisenchlorids wird verschieden angegeben, nämlich bald zu 4, bald zu 5, bald zu 12 M.-G. Wiederholte Analysen des auf die beschriebene Weise dargestellten Salzes gaben mir immer eine Quantität Eisenoxyd, welche der Formel $Fe_2Cl_3 + 6\,HO$ entspricht; z. B. 49 Gr. Salz durch Fällung mit Ammoniak u. s. w. 17,85 Oxyd.

ohngefähr die Hälfte seines Gewichts verliert. Der Rückstand bestand aus 1 M.-G. Eisenchlorid, 2 M.-G. Eisenoxyd und 1 M.-G. Wasser, folglich mussten 6 M.-G. Wasser zersetzt, 6 M.-G. Salzsäure und 11 M.-G. Wasser entwichen seyn, denn

3 M.-G. Fe_2Cl_3 + 6 HO bilden:

1 M.-G. Fe_2Cl_3 + 2 M.-G. Fe_2O_3 + 1 M.-G. HO als Rückstand, und 6 M.-G. HCl und 11 M.-G. HO als Verlust.

Der Gewichtsverlust stimmt auch mit den Mischungsgewichten überein, denn 3 M.-G. krystallisirtes Eisenchlorid haben die Zahl 8112, 1 M.-G. wasserfreies Eisenchlorid + 2 M.-G. Eisenoxyd + 1 M.-G. Wasser die Zahl 4142, und 6 M.-G. Salzsäure + 11 M.-G. Wasser die Zahl 3966. Der Rückstand enthielt übrigens auch eine Spur Eisenchlorür, welches sich durch Zerlegung einer ganz geringen Menge Eisenchlorid in Chlorür und freies Chlor gebildet hatte.

Prüfung. Das krystallisirte Eisenchlorid bildet selten gut ausgebildete Krystalle, sondern gewöhnlich warzige Massen oder ein krystallinisches Pulver von braungelber Farbe, welches unter starker Vergrösserung als ein Aggregat gelber durchsichtiger rhombischer Tafeln erscheint. Es riecht etwas nach Chlor, schmeckt stechend salzig und zugleich äusserst herbe, zusammenziehend. In Wasser, Weingeist und Aether löst es sich sehr leicht auf; die Auflösung reagirt stark sauer, bräunt aber, wie die Alkalien, das Curcumapapier, doch erscheint das durch Eisenchlorid veränderte Curcumapapier, gegen das durch Alkalien veränderte gehalten, mehr graubraun. An der Luft zerfliesst es rasch zu einer braungelben Flüssigkeit;*) dem Lichte ausgesetzt wird das Salz blasser, indem es ein Dritttheil seines Chlors abgiebt und sich in Chlorür verwandelt. Daher die Vorsicht, Luft und Licht nicht darauf einwirken zu lassen. Schon in gelinder Wärme schmilzt es in seinem Krystallwasser, wird aber bei fortdauernder Einwirkung der Wärme auf die oben beschriebene Weise zersetzt; erhitzt man die trockne Masse stärker, bis zum Glühen, so entwickelt sich der Rest des Wassers, ferner, wegen Zersetzung eines Theils des noch vorhandenen Eisenchlorids, freies Chlor und Eisenchlorür, der übrige Theil Eisenchlorid sublimirt in Verbindung mit etwas Oxyd als basisches Chlorid, und im Rückstande

*) Dieser Eigenschaft wegen ist es vom praktischen Gesichtspunkte aus vorzuziehen, das Präparat in gleichen Theilen Wasser aufgelöst vorräthig zu halten.

bleibt eine eisengraue krystallinische Masse, welche zerrieben ein dunkel karmoisinrothes Pulver darstellt und reines Eisenoxyd ist. — Eine Verunreinigung des Präparats mit Chlorür erkennt man an dem durch Kaliumeisencyanid entstehenden blauen Niederschlage (s. Ammon. chloratum ferrat.).

Ferrum cyanatum et sesquicyanatum.

(Ferrum hydrocyanicum, Coeruleum berolinense seu parisiense. Eisencyanür-Cyanid, blausaures Eisen, reines Berliner- oder Pariserblau.)

Formel: $3\ FeCy + 2\ Fe_2Cy_3 + 9\ HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge flüssiges schwefelsaures Eisenoxyd von 1,400 spec. Gew. (s. Ferr. oxydat. sulph.) verdünne man mit der zehnfachen Menge reinen Wassers, und setze dieselbe so lange zu einer Auflösung von Kaliumeisencyanür hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Auf 4 Th. Kaliumeisencyanür reichen etwa 7 Th. schwefelsaurer Eisenoxydliquor aus. Die blaue Flüssigkeit wird noch mit der doppelten bis dreifachen Menge Wasser verdünnt, der Niederschlag durch Absetzenlassen und Dekantiren gereinigt, endlich auf einem Filtrum gesammelt und in gelinder Wärme getrocknet. 4 Theile Kaliumeisencyanür liefern etwa 3 Th. Cyaneisenhydrat.

Man kann sich auch des Eisenchlorids zur Darstellung dieses Präparats bedienen; das schwefelsaure Eisenoxyd ist aber billiger und leistet denselben Dienst.

Vorgang. Das schwefelsaure Eisenoxyd besteht aus 1 M.-G. Oxyd und 3 M.-G. Säure; das Kaliumeisencyanür aus 2 M.-G. Cyankalium = $2\ KCy$, 1 M.-G. Eisencyanür = $FeCy$ und 3 M.-G. Wasser = $3\ HO$. Denkt man sich, um Brüche zu vermeiden, 2 M.-G. schwefelsaures Eisenoxyd und 3 M.-G. Kaliumeisencyanür, so tritt der Sauerstoff sämmtlichen Eisenoxyds an das Kalium und bildet Kali, welches sich mit der Schwefelsäure vereinigt und aufgelöst bleibt; das Eisen des Eisenoxyds verbindet sich mit dem an das Kalium gebunden gewesenen Cyan zu Eisencyanid, und dieses fällt, vereinigt mit dem Eisencyanür und dem Wasser des Blutlaugensalzes, als blauer Niederschlag zu Boden.

2 M.-G. $Fe_2O_3 + 3 SO_3$ und 3 M.-G. $2 KCy + FeCy + 3 HO$ bilden:

6 M.-G. $KO + SO_3$ und 1 M.-G. $3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3 + 9 HO$.

7926 Theile krystallisirtes Kaliumeisencyanür bedürfen also 5000 Theile wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd oder 7025 Th. des trocknen wasserhaltigen Eisenoxydsulphalts ($Fe_2O_3 + 3 SO_3 + 9 HO$) oder 14000 Theile dieses Liquors (welcher in 2,8 Theilen 1 Theil Salz enthält).

Bei Anwendung des Eisenchlorids ist der Process, mit dem einzigen Unterschiede, dass statt des schwefelsauren Kalis Chlorkalium entsteht, ganz derselbe.

2 M.-G. Fe_2Cl_3 und 3 M.-G. $2 KCy + FeCy + 3 HO$ bilden:

6 M.-G. KCl und 1 M.-G. $3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3 + 9 HO$.

7926 Th. Blutlaugensalz erfordern demnach 4058 wasserfreies oder 5408 krystallisirtes (6 M.-G. Wasser enthaltendes) Eisenchlorid.

Die Präcipitation muss genau in der angegebenen Weise vorgenommen, d. h. die Kaliumeisencyanürlösung durch das Eisenoxydsulphat oder Eisenchlorid ausgefällt werden, so dass also von dem einen oder andern dieser beiden Eisensalze zuletzt ein kleiner Ueberschuss vorhanden ist. Verfährt man umgekehrt, d. h. fällt man die Eisensalze mit dem Kaliumeisencyanür aus, bleibt also von letzterm ein Ueberschuss, so bildet sich das sogenannte lösliche Berlinerblau, nämlich eine Verbindung des blauen Niederschlags mit Kaliumeisencyanür:

$$(2 KCy + FeCy) + (3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3).$$

Diese Verbindung ist zwar unlöslich in der überstehenden Salzlauge, dagegen löslich in reinem Wasser, und wird daher bei fortschreitendem Waschen als tiefblaue Solution weggeführt, so dass ein beträchtlicher Verlust entsteht, ja mitunter gar kein Niederschlag mehr zurückbleibt. Ein solcher Fehler, wenn er begangen seyn sollte, könnte nur durch einen neuen Zusatz von Eisenoxydsalz verbessert werden.

Prüfung. Das reine Eisencyanür-Cyanid bildet dunkelblaue, äusserlich kupferglänzende, geruch- und geschmacklose Stücke. An Wasser, Weingeist, sowie an Salzsäure darf es nichts Auflösliches abgeben. Durch Schütteln mit verdünnter Aetzkalilauge wird es augenblicklich dunkelbraun; das Eisencyanid tauscht nämlich mit dem Kali die elektronegativen Bestandtheile aus, das Eisen fällt mit dem Sauerstoff des Kalis (und Wasser) als Eisenoxyd (-Hydrat) nieder, das Kalium vereinigt sich mit dem Cyan

des Eisencyanids, und das Cyankalium tritt an das Eisencyanür, Blutlaugensalz bildend:

6 M.-G. KO und 1 M.-G. 3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3 bilden:
2 M.-G. Fe_2O_3 und 3 M.-G. 2 KCy + FeCy.

In einem Platinlöffel erhitzt, wird es vollständig zerlegt unter Entwicklung mannigfacher Zersetzungsprodukte, und im Rückstande bleibt alles Eisen endlich als reines Eisenoxyd. — Das gewöhnliche Berlinerblau enthält stets Thonerde und gewöhnlich auch freies Eisenoxyd. Beide lassen sich durch Salzsäure ausziehen; beim Uebersättigen der sauren Lösung mit Aetzkali schlägt sich das Eisenoxyd permanent nieder, während die Thonerde wieder aufgelöst wird, und in der vom Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit durch Salmiak an der sich bildenden weissen flockigen Trübung zu erkennen ist (s. Beryllium oxydatum).

Ferrum jodatum.

(Ferrum hydrojodicum. Eisenjodür, Jodeisen.)

Formel: FeJ + 4 HO.

Bereitung. In einen Glaskolben, welcher wenigstens 16 Theile Wasser fassen kann, gebe man 8 Theile Wasser und 1 Th. gepulvertes Eisen, und setze nach und nach 4 Theile Jod hinzu, mit der Vorsicht, dass nicht eher eine neue Portion eingetragen wird, bis die vorige vollständig verschwunden ist. Ist alles beisammen, so lasse man den Kolben so lange unter öftern Schütteln stehen, bis die anfangs dunkelbraune Farbe der Flüssigkeit sich in eine grünliche verwandelt hat (was nach kurzer Zeit erfolgt seyn wird), filtrire, giesse das klare, grüne Filtrat in eine blanke eiserne Schale, verdunste rasch so weit, bis ein herausgenommener, auf einen kalten Körper gebrachter Tropfen zu einer festen Masse erstarrt, giesse dann die Solution sogleich auf eine blanke eiserne Platte aus, und bringe die erhärtete graugrüne krystallinische Verbindung noch warm in ein mit Glasstöpsel wohl zu verschliessendes Glas. Die Ausbeute beträgt 6 Theile.

Vorgang. Ueber die Bildung des Eisenjodürs ist bereits bei „Ammonium jodatum" das Nöthige gesagt worden. Das Abdampfen der Lösung muss desshalb in einem eisernen Gefässe

geschehen, damit die Entstehung von Eisenoxyd und Eisenjodid möglichst vermieden werde; gänzlich lässt sie sich indessen, ungeachtet dieser Vorsicht, nicht verhindern, wird aber doch auf ein Minimum reducirt. Der Sauerstoff der Luft wirkt nämlich fortwährend auf die Oberfläche der Flüssigkeit, oxydirt einen Theil Eisen, und disponirt das dadurch abgeschiedene Jod, an einen andern Theil Eisenjodür zu treten und Eisenjodid zu bilden.

6 M.-G. FeJ und 3 M.-G. O bilden:

1 M.-G. Fe_2O_3 und 2 M.-G. Fe_2J_3.

Aus diesem Grunde nimmt die Solution schon während des Abdampfens einen Stich ins Bräunliche an. Weiter als bis zu dem bezeichneten Punkte darf das Abdampfen nicht fortgesetzt werden, denn sonst entwickelt sich freies Jod. Es ist daher ganz fehlerhaft, wenn man, wie es häufig geschieht, bis zur Trockne verdunstet; der (graubraune, hygroskopische) Rückstand besteht dann aus Eisenjodür, Eisenjodid und Eisenoxyd, löst sich in Wasser mit braungelber Farbe und hinterlässt dabei einen unlöslichen Körper, welcher Eisenoxyd mit etwas Eisenjodid ist. Um sich einen klaren Begriff von dieser Zersetzungsweise des Eisenjodürs zu machen, denke man sich 4 M.-G. Eisenjodür, 1 M.-G. Wasser und 2 M.-G. Sauerstoff.

4 M.-G. FeJ, 1 M.-G. HO und 2 M.-G. O bilden:

1 M.-G. Fe_2J_3, 1 M.-G. Fe_2O_3 und 1 M.-G. HJ.

Die entstandene Jodwasserstoffsäure zerlegt sich aber beim Verdampfen in Jod und Wasserstoff. Gleichzeitig wirkt eine andere Portion Wasser auf einen Theil Eisenjodid, und erzeugt, neben Eisenoxyd, abermals freien Jodwasserstoff (eine neue Quelle frei auftretenden Jods):

1 M.-G. Fe_2J_3 und 3 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. Fe_2O_3 und 3 M.-G. HJ.

Ebensowenig, wie das Abdampfen zur Trockne, verdient das Verfahren, 1 Theil Eisen und 4 Theile Jod trocken oder mit einigen Tropfen Wasser besprengt zusammenzureiben, empfohlen zu werden, denn die dadurch erhaltene Masse löst sich in Wasser mit braungelber Farbe unter Zurücklassung von metallischem Eisen und jodidhaltigem Eisenoxyd.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete Eisenjodür ist eine trockne, grünlichgraue, krystallinische Masse, ohne Geruch, von süsslich-zusammenziehendem, zugleich an Jod erinnerndem Geschmack. Wasser und Weingeist lösen es, wenn es

frisch bereitet ist, mit grünlicher Farbe auf; die Auflösungen reagiren sauer. An der Luft zerfliesst es ziemlich schnell unter Bildung von Jodid und Eisenoxyd. Auch selbst in verschlossenen Gefässen wird es, durch die Wirkung seines eignen Wassergehaltes, nach und nach theilweise zerlegt; anfangs nimmt es ein graubraunes, fast metallisch glänzendes Ansehen an, und entwickelt dann den Geruch nach Jod, nach längerer Zeit beginnt es feucht zu werden, indem das entstandene Jodid sich in dem vom Jodür ausgeschiedenen, noch nicht zerlegten Antheile Wasser auflöst. Sobald das Präparat angefangen hat sich zu zersetzen, giebt es mit Wasser eine mehr oder weniger gelbbraune Solution, aus der sich Jodid haltiges Eisenoxyd absetzt, in welchem nach dem sorgfältigsten Auswaschen stets noch Spuren von Jod nachzuweisen sind. In gelinder Wärme schmilzt es, und hinterlässt bei weiterer Einwirkung der Wärme, des Wassers und der Luft, unter fortwährender Entwicklung von Joddämpfen, die schon erwähnte graubraune, aus Jodür, Jodid und Oxyd bestehende, hygroskopische Masse. Wird die eingetrocknete Masse geglüht, so entweicht alles Jod daraus, und alles Eisen bleibt als Oxyd zurück.

Ferrum oxydatum hydraticum.

(Ferrum oxydatum fuscum, Crocus martis aperitivus. *) *Eisenoxydhydrat, Braunes Eisenoxyd.*

Formeln:	a)	$Fe_2O_3 + HO$	(mit 10,07 %	Wasser)
	b)	$2\ Fe_2O_3 + 3\ HO$	(„ 14,42 „	„)
	c)	$3\ Fe_2O_3 + 5\ HO$	(„ 15,77 „	„)
	d)	$2\ Fe_2O_3 + 5\ HO$	(„ 21,93 „	„)
	e)	$3\ Fe_2O_3 + 8\ HO$	(„ 23,08 „	„)
	f)	$Fe_2O_3 + 3\ HO$	(„ 25,20 „	„)

Bereitung. Das Eisenoxyd bildet mit dem Wasser mehrere Hydrate. Im Nachfolgenden werde ich die Gewinnungsweisen derselben in eben derselben Reihenfolge, wie die Formeln oben angeführt sind, mit a), b) u. s. w. bezeichnet, angeben.

a) *Des einfachen Hydrats.* In einem blanken eisernen Kessel löse man 13 Theile Eisenvitriol in 40 Theilen reinem

*) Unrichtigerweise auch zuweilen Ferrum carbonicum genannt.

Wasser auf, erhitze die Auflösung zum Sieden, und setze unter beständigem Umrühren *nach und nach* so lange zerriebenes krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, bis durch die letzte Portion kein Aufbrausen mehr entstanden ist, und eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von Sodalösung ungetrübt bleibt. 14 Theile des Carbonats werden dazu ausreichen. Hierauf füge man 1 Th. zerriebenes chlorsaures Kali *auf einmal* hinzu, lasse $^1/_2$ Stunde lang sieden, giesse alles in einen geräumigen Hafen, verdünne mit mehr Wasser, befreie den bräunlichen Niederschlag durch Absetzenlassen und Dekantiren von der anhängenden Salzlauge, sammle ihn auf einem leinenen Seihetuch und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt gegen 4 Theile.

Statt des kohlensauren Natrons könnte man sich zur Präcipitation auch des kohlensauren Kalis bedienen; allein diess ist aus zwei Ursachen nicht anzurathen. Das reine kohlensaure Kali kommt nämlich zu theuer zu stehen, und das aus der Potasche bereitete enthält fast immer noch etwas Kieselerde, welche dann mit in den Niederschlag übergeht.

b) *Des anderthalbfachen Hydrats.* Man präcipitirt, wie unter a) angegeben wurde, Eisenvitriol mit kohlensaurem Natron, wäscht den dadurch entstandenen grauweissen Niederschlag mit Wasser aus, und trocknet ihn an offner Luft in gelinder Wärme. 13 Theile Eisenvitriol liefern etwas über 4 Theile.

c) *Des einzweidrittelfachen Hydrats.* Der vorige Niederschlag b) enthält mitunter etwas über 1 Procent Wasser mehr, und stellt dann dieses Hydrat dar. Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt wahrscheinlich in der längern oder kürzern Dauer des Trocknens oder, was dasselbe ist, Oxydirtwerdens.

d) *Des zweieinhalbfachen Hydrats.* Der unter b) erhaltene, grauweisse Niederschlag wird, nachdem er ausgewaschen und auf einem leinenen Seihetuch gesammelt ist, scharf ausgepresst, und in thierische Blasen so vertheilt, dass dieselben nur zur Hälfte davon angefüllt werden. Die Blasen feuchtet man an ihrem obern (offnen) Ende mit etwas Wasser an, schnürt sie daselbst mit Bindfaden fest zu und hängt sie an einem mässig warmen Orte frei auf. Sobald die Masse vollkommen ausgetrocknet ist, was man daran erkennt, dass sich die Blasen äusserlich nicht mehr feucht anfühlen, öffnet man die Blasen, schüttet ihren Inhalt in eine flache Schale, lässt diese so lange ruhig stehen, bis die anfangs eingetretene Erhitzung nachgelassen hat und das Oxyd wieder

kalt geworden ist, zerreibt dann die noch zusammengebackenen Theile desselben, und stellt die Schale entweder an einen mässig warmen Ort, oder auch bloss an die Luft, im ersten Falle etwa 14 Tage, im zweiten 4—6 Wochen lang, überhaupt so lange, als auf Zusatz von Salzsäure noch ein Brausen zu bemerken ist. — 13 Theile Eisenvitriol geben beinahe 5 Theile.

e) *Des zweizweidrittelfachen Hydrats.* Ebenso wie der Niederschlag b) enthält auch der Niederschlag d), aber häufiger, etwas über 1 Procent Wasser mehr. Die Ursache davon ist wahrscheinlich ein und dieselbe.

f) *Des dreifachen Hydrats.* 16 Theile Eisenvitriol schütte man in einen Glaskolben, der wenigstens viermal mehr fassen kann als die darin zu behandelnden Materialien betragen, füge 16 Th. Wasser, 3 Theile conc. Schwefelsäure und 4 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht hinzu, und erhitze den Kolben im Sandbade oder über freiem Feuer so lange, als sich noch gelbbraune Dämpfe daraus entwickeln. Jetzt nehme man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen heraus, und vermische ihn mit einem Tropfen Kaliumeisencyanid-Lösung; entsteht dadurch nur eine bräunliche Färbung, so ist die Oxydation des Eisens vollendet, wird aber die Probe blau, so muss die Eisensolution noch mit etwas Salpetersäure digerirt werden. Wurde anfangs nicht zu stark erhitzt, so reichen 4 Th. jener Salpetersäure vollständig aus, um 16 Th. Eisenvitriol in Oxydsalz zu verwandeln. Die bräunliche Auflösung verdünne man mit einer hinreichenden Menge Wasser, fälle sie mit ätzendem Ammoniakliquor (von dem man ohngefähr 32 Th. gebraucht, wenn sein spec. Gew. 0,960 beträgt), wasche den Niederschlag durch Absetzenlassen und Dekantiren aus, und sammle ihn endlich auf einem leinenen Seihetuch, presse und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt gegen 6 Theile.

Soll dieses Eisenoxydhydrat als Gegengift des Arsens dienen, so hebe man den gutausgewaschenen Niederschlag in Wasser suspendirt als einen Brei auf, dessen Gewicht neunmal mehr als das des angewandten Vitriols beträgt.

Bedient man sich, wie es meistens geschieht, zur Fällung dieses dreifachen Hydrats eines ätzenden oder kohlensauren fixen Alkalis, so behält der Niederschlag Spuren desselben zurück, die sich durch Auswaschen nicht entfernen lassen. Für den arzneilichen Gebrauch ist indessen diese Spur Alkali von keiner Bedeutung.

Vorgang. a) Schwefelsaures Eisenoxydul und kohlensaures Natron tauschen gegenseitig ihre Säuren aus, kohlensaures Eisenoxydul fällt, mit 1 M.-G. Wasser verbunden, als ein weisser voluminöser Niederschlag zu Boden, während das schwefelsaure Natron aufgelöst bleibt,

1 M.-G. $FeO + SO_3 + 7\ HO$ und 1 M.-G. $NaO + CO_2 + 10\ HO$ bilden:

1 M.-G. $FeO + CO_2 + HO$, 1 M.-G. $NaO + SO_3$ u. 16 M.-G. HO.

1738 Th. Eisenvitriol erfordern also 1788 Th. krystallisirte Soda. Operirt man bei gewöhnlicher Temperatur, so ist der Niederschlag sehr voluminös, und oxydirt sich, ungeachtet aller Vorsicht, beim Auswaschen zum Theil, indem eine Portion desselben Sauerstoff anzieht und dafür seine Kohlensäure*) nebst etwas Wasser abgiebt, wodurch Eisenoxydhydrat entsteht. Der Process lässt sich in folgender Formel ausdrücken:

4 M.-G. $FeO + CO_2 + HO$ und 2 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $2\ Fe_2O_3 + 3\ HO$, 4 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. HO.

Geschieht die Präcipitation in der Kochhitze, so oxydirt sich zwar gleichfalls, und sogleich, eine gewisse Menge des eben entstandenen Niederschlages höher, diese Menge ist aber constant (sie beträgt von 105 Th. Niederschlag gegen 16 Th., so dass 100 Theile des gekochten Niederschlags gegen 11 Th. Eisenoxydhydrat ($2\ Fe_2O_3 + 3\ HO$) enthalten), und — was beachtungswerth ist — der Niederschlag nimmt eine sehr compakte Beschaffenheit an. Wegen der dabei stattfindenden bedeutenden Entwicklung von Kohlensäure, muss das kohlensaure Natron nach und nach zugesetzt werden. Mehr noch als im gegenwärtigen Falle gewinnt die heisse Präcipitation bei der Bereitung der unter b) c) d) e) aufgeführten Eisenoxydhydrate (sowie des Ferrum carbonicum) dadurch an Wichtigkeit, dass der compakte Niederschlag sich leicht und ohne merkliche Veränderung auswaschen lässt.

Wird nun, wie die Vorschrift lautet, der in Wasser suspendirte (wegen des Gehaltes an Oxyd grünlich- oder grauweiss gefärbte) Niederschlag mit einer hinreichenden Quantität chlorsauren Kalis gekocht, so tritt letzteres allen seinen Sauerstoff an das Eisenoxydul ab, das gebildete Eisenoxyd fällt mit der Hälfte des im kohlensauren Eisen enthaltenen Wassers zu Boden, alle Kohlensäure entweicht und in der überstehenden Flüssigkeit befindet

*) Die Kohlensäure geht nämlich mit dem Eisenoxyd keine haltbare Verbindung ein.

sich jetzt, neben dem schon vorhandenen schwefelsauren Natron, auch Chlorkalium.

12 M.-G. $FeO + CO_2 + HO$ u. 1 M.-G. $KO + ClO_5$ bilden:

6 M.-G. $Fe_2O_3 + HO$, 12 M.-G. CO_2, 6 M.-G. HO

und 1 M.-G. KCl.

Um das aus 12 M.-G. oder 20850 Theilen Eisenvitriol erhaltene kohlensaure Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, bedarf man also nur 1533 Theile chlorsaures Kali. Die vorgeschriebene Menge des letztern, 1 Theil auf 13 Theile Vitriol, ist dazu mehr als hinreichend, weil, wie oben gezeigt worden, der kohlensaure Niederschlag bereits eine gewisse Menge Oxyd enthält. Setzt man das chlorsaure Kali nicht auf einmal, sondern portionenweise hinzu, so kann der Fall eintreten, dass (wegen Mangels an hinreichendem Sauerstoff) schwarzes Eisenoxyduloxyd entsteht, welches sich durch fernern Zusatz von chlorsaurem Kali nicht weiter verändert (nicht höher oxydirt).

b, c) Trocknet man den unter a) mit kohlensaurem Natron erhaltenen Niederschlag, statt ihn mit chlorsaurem Kali zu behandeln, nach dem Auswaschen an der Luft, so verwandelt sich durch die Einwirkung des Sauerstoffs derselben alles darin befindliche Oxydul, unter Abgabe der ganzen Kohlensäure und 1 Viertheil oder 1 Sechstheil des chemisch-gebundenen Wassers, in anderthalbfaches oder in einzweidrittelfaches Oxydhydrat. Der Vorgang bei der Bildung des anderthalbfachen Oxydhydrats ist schon unter a) erklärt, nämlich:

4 M.-G. $FeO + CO_2 + HO$ und 2 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $2\,Fe_2O_3 + 3\,HO$, 4 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. HO.

Das einzweidrittelfache Hydrat entsteht dadurch, dass

6 M.-G. $FeO + CO_2 + HO$ und 3 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $3\,Fe_2O_3 + 5\,HO$, 6 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. HO.

d, e) Trocknet man den unter a) mit kohlensaurem Natron, ohne Anwendung des chlorsauren Kali's, erhaltenen Niederschlag, nach dem Auswaschen und Auspressen, nicht an der Luft, sondern in gut verschlossenen thierischen Blasen, so entweicht durch die Poren der letztern bloss das Wasser, und wenn dasselbe verdunstet ist, schliessen sich die Poren. Eine höhere Oxydation des Präparats kann also bei dieser Methode des Trocknens nicht stattfinden. So wie aber die Blasen geöffnet werden und die Luft zu dem Niederschlage tritt, entsteht eine bedeutende Erwärmung, und die grünlichweisse Farbe desselben geht unter Entwicklung von

Kohlensäure nebst etwas Wasserdampf in eine braune über. Die chemische Action dieser Erscheinung ist, dass das kohlensaure Eisenoxydul-Hydrat seine Kohlensäure verliert und dafür noch $^1/_2$ M.-G. Sauerstoff und $^1/_2$ M.-G. Wasser aufnimmt.

2 M.-G. $FeO + CO_2 + HO$, 1 M.-G. O u. 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\,HO$ und 2 M.-G. CO_2.

Doch erfolgt diese Umwandlung nicht auf einmal mit dem ganzen Salze, denn nach der ersten heftigen Einwirkung bleibt noch ein grosser Theil Oxydulsalz übrig, der erst allmählig auf dieselbe Weise zersetzt wird. Die Ursache der Erwärmung des kohlensauren Eisens beim Berühren mit der Luft liegt nicht sowohl in der Fixirung des Sauerstoffs selbst, d. h. in dessen Uebergang aus dem gasförmigen Zustande in den festen, — denn für 1 M.-G. Sauerstoff, welcher fest wird, müssen 2 M.-G. Kohlensäure aus der festen in die gasige Form übergehen, die Wärme also, welche der Sauerstoff abgiebt, wird von der Kohlensäure so ziemlich wieder in Anspruch genommen werden —, sondern die Ursache der Erwärmung ist vielmehr in der Energie zu suchen, womit das Eisenoxydul den zur Bildung von Oxyd noch fehlenden Sauerstoff aufnimmt. Diese Erwärmung findet in einem solchen Grade statt, dass sogar mit der Kohlensäure ein kleiner Theil Wasser entweicht; erst nach dem Erkalten und bei weiterm langsamerm Fortschreiten der Oxydation wird das verdampfte, so wie das zur Constitution dieses Hydrats noch fehlende aufgenommen.

Nach vorstehender Auseinandersetzung sollte das fertige Präparat die Formel $Fe_2O_3 + 3\,HO$ haben, d. h. das dreifache Hydrat seyn. Wir wissen aber aus dem unter a) Mitgetheilten, dass der frisch bereitete Niederschlag kein reines Oxydulsalz ist, sondern schon gegen 11 Procent Oxydhydrat, nämlich das anderthalbfache, enthält. 11 Procent anderthalbfaches Oxydhydrat und 89 Procent kohlensaures Oxydul-Hydrat entsprechen aber 1 M.-G. des erstern und 22 M.-G. des letztern, und dieses ist = 11 M.-G. dreifachen Oxydhydrats. 1 M.-G. $2\,Fe_2O_3 + 3\,HO$ und 11 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\,HO$ bilden aber die empirische Formel: $13\,Fe_2O_3 + 36\,HO$, was mit $3\,Fe_2O_3 + 8\,HO$ wenigstens beinahe übereinstimmt. Mitunter enthält diess Hydrat etwas über 1 Proc. Wasser weniger, und entspricht dann der Formel $2\,Fe_2O_3 + 5\,HO$. — Die unter b, c und d, e erhaltenen Salzlaugen können auf Glaubersalz benutzt werden.

f) Soll das Eisen aus einer Auflösung sogleich als vollständiges Oxyd niedergeschlagen werden, so darf dieselbe natürlich kein Oxydul enthalten. Zu diesem Zwecke wird der Eisenvitriol zuvor mit Salpetersäure behandelt. Letztere giebt nämlich von ihrem Sauerstoff 3 M.-G. ab, welche an 6 M.-G. Eisenoxydul treten und 3 M.-G. Oxyd bilden. 3 M.-G. Eisenoxyd erfordern aber zu ihrer Constitution als auflösliches (neutrales) schwefelsaures Salz 9 M.-G. Schwefelsäure, mithin müssen zu 6 M.-G. schwefelsaurem Eisenoxydul noch 3 M.-G. Schwefelsäure gesetzt werden. Die zu Stickoxyd = NO_2 reducirte Salpetersäure entweicht, zieht aber in Berührung mit der Luft wieder 2 M.-G. Sauerstoff an, und erscheint in braungelben Dämpfen = NO_4.

6 M.-G. $FeO + SO_3 + 7\,HO$, 3 M.-G. $SO_3 + HO$ und
1 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\,SO_3$, 45 M.-G. HO und 1 M.-G. NO_2.

10425 Theile Eisenvitriol bedürfen also 1839 Theile Schwefelsäure-Hydrat und 675 Theile wasserfreie oder 2500 Theile 27 Proc. haltige Salpetersäure (von 1,20 spec. Gew.). Da die Mischung in dem Augenblicke, wo die vollständige Oxydation des Eisens beendigt ist, stark aufschäumt, so muss der Kolben sehr geräumig seyn, und für den Fall, dass dennoch ein Uebersteigen eintreten sollte, halte man zur Vorsicht eine leere Schale bereit und entferne sich nicht vom Feuer. Zur Ueberzeugung, dass alles Eisen in Oxyd verwandelt ist, dient die Probe mit Kaliumeisencyanid, welches das Oxydsalz nicht fällt, das Oxydulsalz hingegen blau niederschlägt; der blaue Körper ist eine Verbindung von 3 M.-G. Eisencyanür und 1 M.-G. Eisencyanid und entsteht folgendermaassen:

3 M.-G. $FeO + SO_3$ und 1 M.-G. $3\,KCy + Fe_2Cy_3$ bilden:
3 M.-G. $KO + SO_3$ und 1 M.-G. $3\,FeCy + Fe_2Cy_3$.

Die vollständige Oxydation des im Eisenvitriol enthaltenen Oxyduls kann natürlich auch ohne den besondern Zusatz von Schwefelsäure bewerkstelligt werden, allein diess ist kostspieliger, denn man bedarf dann noch eine dieser Schwefelsäure äquivalente Menge Salpetersäure, um alles gebildete Eisenoxyd aufgelöst zu erhalten. So entsteht denn neben schwefelsaurem Eisenoxyd auch salpetersaures Eisenoxyd:

3 M.-G. Fe_2O_3, 6 M.-G. SO_3 und 3 M.-G. NO_5 bilden:
2 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\,SO_3$ und 1 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\,NO_5$.

Kommt zu der Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds ätzender Ammoniakliquor (Ammoniumoxyd), so verbindet sich das Ammoniumoxyd mit der Schwefelsäure zu einem leicht löslichen Salze und das Eisenoxyd fällt mit 3 M.-G. Wasser verbunden nieder.

3 M.-G. $Fe_2O_3 + 3 SO_3$, 9 M.-G. $NH_3 + HO$ und 9 M.-G. HO bilden:

9 M.-G. $NH_4O + SO_3$ und 3 M.-G. $Fe_2O_3 + 3 HO$.

7500 Theile schwefelsaures Eisenoxyd (entstanden aus 10425 Theilen Eisenvitriol u. s. w.) bedürfen also 1917 Theile wasserfreies Ammoniak oder 19170 Theile Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew. (worin gegen 10 Proc. wasserfreies Ammoniak).

Aus der überstehenden Lauge erhält man durch Verdunstung schwefelsaures Ammoniak.

Bei Anwendung eines ätzenden fixen Alkalis zur Präcipitation ist der Vorgang ganz derselbe; bei Anwendung des kohlensauren Kalis oder Natrons entweicht die Kohlensäure.

Dieses Eisenoxydhydrat wird auch als Gegengift des Arsens benutzt, und zu diesem Behufe, der leichtern und sichern Wirkung wegen, in Breiform vorräthig gehalten. Wenn der Brei neunmal mehr beträgt als das Gewicht des angewandten Eisenvitriols, so enthält er in 24 Theilen 1 Theil dreifaches Eisenoxydhydrat oder $^3/_4$ Theil wasserfreies Eisenoxyd, denn

2 M.-G. oder 3475 Theile Eisenvitriol geben 1 M.-G. oder 1338 Th. dreifaches Eisenoxydhydrat oder 1000 Theile wasserfreies Eisenoxyd, mithin 1 Theil Eisenvitriol = 9 Theilen Brei: 0,38 Theile $Fe_2O_3 + 3 HO$ oder 0,28 Fe_2O_3; dessgleichen $2^2/_3$ Theile Eisenvitriol = 24 Theilen Brei: 1,01 $Fe_2O_3 + 3 HO$ oder 0,75 Fe_2O_3.

Prüfung. Die Eisenoxydhydrate a, b und c stellen ein schmutzig gelbbraunes, die mit d, e, f bezeichneten ein mehr rothbraunes, amorphes Pulver dar. Sie besitzen weder Geruch noch Geschmack, sind unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Salzsäure mit goldgelber Farbe. In der Glühhitze verlieren sie ihr Wasser. Ist nicht sorgfältig ausgewaschen worden, so giebt das damit gekochte Wasser mit Chlorbaryum einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Entsteht beim Uebergiessen mit Salzsäure ein Brausen, so ist Kohlensäure zugegen; vorausgesetzt, dass alles Eisen sich im Präparate als vollkommenes Oxyd befindet (die Niederschläge b, c, d, e also hinreichend lange

an der Luft gelegen haben), kann die Kohlensäure entweder daher rühren, dass das beim Präcipitiren überschüssig zugesetzte kohlensaure Natron nicht vollständig durch Waschen entfernt war*), oder, dass man sich, statt des reinen, des (kalkhaltigen) Brunnenwassers bediente, in Folge dessen dem Niederschlage kohlensaurer Kalk beigemengt wurde. Ob kohlensaurer Kalk zugegen ist, erkennt man in der von überschüssiger Säure möglichst freien Lösung durch oxalsaures Ammoniak. Giebt die salzsaure Lösung mit Kaliumeisencyanid einen blauen Niederschlag, so enthält das Präparat Oxydul (s. oben f). Bleibt beim Auflösen in Salzsäure ein weisser gelatinöser Rückstand, der von Aetzkalilauge aufgenommen wird, so ist Kieselerde vorhanden, die von der Anwendung eines Kieselerde haltigen kohlensauren Kalis herrührt. Einen Gehalt von Kupferoxyd erkennt man an der blauen Farbe, welche eine damit geschüttelte Auflösung des kohlensauren Ammoniaks annimmt. Sollte die Färbung nicht deutlich seyn, so übersättige man das Filtrat mit Essigsäure, und tröpfele Kaliumeisencyanürlösung hinzu, welche nun die leisesten Spuren Kupfer durch einen braunrothen Niederschlag anzeigt.

In dem breiförmigen Eisenoxydhydrate (siehe unter f) verliert das darin befindliche dreifache Hydrat bei längerem Stehen die Hälfte seines chemisch gebundenen Wassers, geht dabei zugleich aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen über und löst sich nun nicht mehr in Essigsäure, auch schwieriger in Weinsteinsäure als zuvor auf. Ich empfehle daher, das Arsen-Antidot jedes halbe Jahr wieder in Salzsäure zu lösen und mit Ammoniak zu fällen.

Ferrum oxydatum rubrum.

(Crocus martis adstringens. Rothes Eisenoxyd.)

Formel: F_2O_3.

Bereitung. Eine beliebige Menge eines der im vorigen Artikel aufgeführten Eisenoxydhydrate, am besten des mit b. bezeichneten (weil es am billigsten zu stehen kommt), drücke

*) Was indessen, wie schon unter f bemerkt wurde, niemals ganz vollständig gelingt.

man fest in einen irdenen Schmelztiegel ein, bedecke denselben mit einem Ziegelstein, und erhitze ihn zwischen Kohlen anfangs gelinde, wenn sich aber das Volum des Inhalts nicht mehr merklich vermindert, $^1/_2$ Stunde lang im Rothglühfeuer, und lasse hierauf erkalten. 7 Theile des anderthalbfachen Eisenoxydhydrats geben 5—6 Th. Oxyd.

Das in der Natur als Rotheisenstein vorkommende Eisenoxyd enthält gewöhnlich Kieselerde, darf daher dem in Rede stehenden Präparate nicht substituirt werden.

Vorgang. Das Eisenoxydhydrat verliert im Glühen sein Wasser und hinterlässt reines Oxyd. Das Erhitzen darf nicht plötzlich bis zum Glühen getrieben werden, weil sonst, wegen der stattfindenden heftigen Entwicklung des Wasserdampfes, leicht ein Theil des Oxydes aus dem Tiegel geschleudert werden könnte.

Prüfung. Das wasserfreie Eisenoxyd ist ein geruch- und geschmackloses, dunkel-carmoisinrothes Pulver. An Wasser darf es nichts Lösliches abgeben. Salzsäure löst es, obgleich etwas schwer, doch vollständig und ohne Gasentwicklung mit goldgelber Farbe auf; die Lösung darf mit Kaliumeisencyanid nicht blau getrübt werden, widrigenfalls Oxydul zugegen wäre (s. den vorigen Artikel).

Ferrum oxydatum aceticum liquidum.

(Liquor ferri acetici. Flüssiges essigsaures Eisenoxyd.)

Formel: $Fe_2O_3 + \bar{A} + xAq$.

Bereitung. Das aus 16 Theilen Eisenvitriol laut der im Artikel „Ferrum oxyd. hydrat.“ f) gegebenen Vorschrift bereitete dreifache Eisenoxydhydrat trockne man, nach dem Auswaschen und Pressen, so weit aus, dass dasselbe zwar noch feucht, aber bröcklich und nicht mehr schmierig erscheint (in welchem Zustande es 16 bis 20 Theile wiegen wird), reibe es hierauf in einem porcellanenen Mörser mit 8 Theilen Essigsäure von 1,045 sp. Gew. an, giesse das Ganze in eine Flasche, lasse unter öfterm Umschütteln 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, setze, wenn noch nicht alles Oxyd aufgelöst seyn sollte, in kleinen Portionen Essigsäure hinzu, wovon man aber höchstens noch 2 Theile bedarf, verdünne die Solution mit

so viel Wasser, dass ihr Gewicht 36 Theile beträgt, überlasse sie einige Tage der Ruhe, damit sich die etwa vorhandenen Unreinigkeiten als Papierfasern u. s. w. absetzen, kolire und bewahre sie in einem verschlossenen Gefässe an einem kühlen dunkeln Orte auf.

Vorgang. Das Eisenoxyd löst sich, selbst als Hydrat, im trocknen Zustande nur schwierig und unvollständig in Essigsäure auf; dasselbe muss daher im frischgefällten Zustande mit derselben in Berührung gebracht werden. Damit aber die Solution nicht zu sehr verdünnt werde, entfernt man zuvor den grössten Theil des Wassers von dem Niederschlage durch Auspressen. Aus der Quantität der zum Auflösen des Niederschlags nöthigen Essigsäure (8—10 Th. von 1,045 spec. Gew. auf das aus 16 Th. Eisenvitriol bereitete Oxyd) ergiebt sich, dass die Verbindung eine drittelsaure ist, also der Formel $Fe_2O_3 + \bar{A}$ entspricht. 16 Theile Eisenvitriol geben nämlich $4^3/_5$ Theile wasserfreies Oxyd, 8—10 Theile Essigsäure von 1,045 spec. Gew. enthalten $2^8/_9$ bis $3^3/_5$ Theile wasserfreie Säure; das M.-G. des Eisenoxyds ist aber 1000, das der Essigsäure 638. Wenn mitunter ein wenig mehr Essigsäure erforderlich ist als 8 Theile von dem angegebenen spec. Gewichte, so rührt diess daher, dass das spec. Gewicht der Essigsäure keinen ganz genauen Aufschluss über ihre Stärke giebt; sie kann leicht ein paar Procente Säure mehr oder weniger enthalten, ohne dass der Aräometer merklich tiefer sinkt oder höher steigt. Wärme ist bei der Auflösung des Hydrats in der Säure durchaus nicht nothwendig, im Gegentheil eher schädlich, denn sie trennt leicht einen Theil des Oxyds von der Säure, welcher, um neuerdings aufgelöst zu werden, einen grossen Ueberschuss von Säure bedarf.

Damit der Liquor stets gleichförmig zusammengesetzt sey, wird er durch Hinzumischung von Wasser auf ein bestimmtes absolutes Gewicht gebracht. Da 16 Theile Eisenvitriol $4^3/_5$ Theile Oxyd liefern, so enthalten 36 Theile des Liquors dieselbe Menge, oder 8 Theile etwa 1 Theil Oxyd.

Prüfung. Das auf die beschriebene Weise bereitete flüssige essigsaure Eisenoxyd ist eine dunkelrothbraune, klare, aber nur in dünnen Schichten durchsichtige Flüssigkeit von 1,130 bis 1,135 spec. Gewicht. Sie riecht nach Essigsäure und schmeckt stark eisenhaft zusammenziehend sauer. Aetzendes Ammoniak erzeugt darin einen voluminösen braunrothen Niederschlag von Eisenoxyd-

hydrat; die überstehende Flüssigkeit muss wasserhell seyn, ist sie hingegen bläulich, so deutet diess auf Kupfer, und Schwefelammonium bringt dann eine bräunliche oder schwarze Trübung von Schwefelkupfer hervor.

9 Theile dieses Liquors bilden mit 2 Theilen Weingeist von 80% und 1 Theil Essigäther die Tinctura ferri acetici aetherea Klaprothii. 21 Theile dieser Tinctur enthalten 2 Theile Eisenoxyd.

Eine sehr unangenehme Eigenschaft des flüssigen essigsauren Eisenoxyds und der daraus bereiteten Tinctur ist, sich mitunter nach kürzerer oder längerer Zeit gallertartig zu trüben und eine Portion Eisenoxyd als überbasisches essigsaures Eisenoxyd fallen zu lassen. Diese Zersetzung beruhet keineswegs auf einer fehlerhaften Bereitung der Präparate oder auf der Anwendung unreiner Materialien dazu, sondern auf den schwachen Verwandtschaftskräften zwischen dem Eisenoxyd und der Essigsäure, und auf dem Bestreben des erstern, mit dieser ein überbasisches Salz zu bilden, welches in Essigsäure unlöslich ist. Eben wegen dieser Unlöslichkeit des Niederschlags in Essigsäure lassen sich die Präparate durch Zusatz von Essigsäure nicht wieder herstellen. Die Zersetzung der Tinktur kann man dadurch verhüten, dass man immer nur kleine Mengen davon vorräthig hält. — Ein zersetzter Liquor kann nur dadurch wieder verbessert werden, dass man ihn filtrirt, wenn nichts mehr durchgeht, den Inhalt des Filters in verdünnter Salzsäure löst, die Lösung mit Ammoniak fällt, den Niederschlag auswäscht, presst, in die filtrirte Flüssigkeit bringt, damit einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung lässt, wo er sich grösstentheils auflösen wird und endlich das Ganze durch ruhiges Hinstellen und Koliren klärt.

Ferrum oxydatum citricum.

(Citronensaures Eisenoxyd.)

Formel: $Fe_2O_3 + C_{12}H_5O_{11} + 3\ HO$.

Bereitung. Das aus 16 Theilen Eisenvitriol nach Artikel „Ferr. oxydat hydrat." f) bereitete Eisenoxydhydrat versetze man nach dem Auswaschen und während es noch im Wasser suspendirt ist, in einer Porcellanschale mit 11 Theilen in

der Wärme getrockneter Citronensäure, stelle die Schale in ganz gelinde Wärme, verdampfe langsam zur Trockne, reibe die Masse fein und bewahre das Pulver in einem verschlossenen Glase auf. Sein Gewicht wird etwa 16 Theile betragen.

Vorgang. Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in seinem gleichen M.-G. Citronensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig auf; länger unter Wasser aufbewahrtes wird nur unvollständig, und trocknes noch weniger aufgenommen. Da nun 16 Theile Eisenvitriol $4^3/_5$ Theile Eisenoxyd liefern, so bedürfen diese letztern 11 Theile in der Wärme getrockneter Citronensäure, welche die Formel $C_{12}H_5O_{11} + 3\ HO$, also die Zahl 2400 hat. Das Abdampfen muss desshalb in ganz gelinder Wärme geschehen, weil in höherer Temperatur ein kleiner Theil des Eisenoxyds zu Oxydul reducirt wird.

Prüfung. Das eingetrocknete citronensaure Eisenoxyd bildet eine braungelbe, harzartige, in dünnen Schichten durchsichtige Masse, fein zerrieben ein cimmtfarbiges Pulver, schmeckt schwach süsslich eisenartig, zieht beim Liegen an der Luft etwas Feuchtigkeit an, bleibt aber dabei trocken und wird auch nach längerm Liegen nicht klebrig. In der Hitze verkohlt es ohne zu schmelzen oder sich aufzublähen uud hinterlässt dabei, wenn die Luft Zutritt hat, endlich reines Eisenoxyd. Es löst sich schon in 3 Theilen kaltem Wasser auf; die Solution ist gelb, reagirt stark sauer, und darf mit Kaliumeisencyanid sich kaum grünlich färben; eine blaue Färbung würde einen merklichen Gehalt von Eisenoxydul anzeigen. In Alkohol von 80—90% ist es unlöslich; schwächerer Weingeist nimmt geringe Mengen auf und färbt sich gelblich.

Ferrum oxydatum citricum ammoniatum.

(Citronensaures Eisenoxyd-Ammoniak.)

Formel: $(5\ NH_4O + 2\ \overline{Ci} + 6\ HO) + 4\ (Fe_2O_3 + \overline{Ci} + 3\ HO)$.

Bereitung. Das aus 16 Theilen Eisenvitriol nach Artikel „Ferr. oxydat. hydrat.“ f) bereitete Eisenoxydhydrat versetze man, während dem Auswaschen und während es noch im Wasser suspendirt ist, mit $16^1/_2$ Theilen in der Wärme getrockneter Citronensäure, sättige, wenn sich das Eisen-

oxyd aufgelöst hat, die braungelbe Solution mit kohlensaurem Ammoniak (wovon fast 7 Theile nöthig seyn werden), dampfe sie in gelinder Wärme zur Trockne ab, zerreibe den Rückstand und bewahre das Pulver in einem verschlossenen Gefässe auf. Es wird etwa um ein Drittel mehr als die angewandte Citronensäure wiegen.

Vorgang. In obigem Verhältnisse ist um die Hälfte Citronensäure mehr vorgeschrieben worden, als dem neutralen citronensauren Eisenoxyde (s. den vorigen Artikel) entspricht, weil auch citronensaures Ammoniak gebildet werden soll. Die in der Wärme getrocknete Citronensäure besteht aus $C_{12}H_5O_{11} + 3\,HO$ oder $\overline{Ci} + 3\,HO$, und denkt man sich das kohlensaure Ammoniak als $NH_4O + 2\,CO_2 + HO$ (wie es im Handel fast immer schon zum Theil vorkommt), so erhält man folgendes Schema:

$$2\text{ M.-G. } Fe_2O_3,\ 3\text{ M.-G. } \overline{Ci} + 3\,HO \text{ und } 3\text{ M.-G. } NH_4O + 2\,CO_2 + HO \text{ bilden:}$$

$$1\text{ M.-G. } 3\,NH_4O + \overline{Ci} + 3\,HO,\ 2\text{ M.-G. } (Fe_2O_3 + \overline{Ci} + 3\,HO),\ 6\text{ M.-G. } CO_2 \text{ und } 3\text{ M.-G. } HO.$$

2000 Theile Eisenoxyd erfordern also 7200 Theile Citronensäure-Hydrat und 2964 Theile kohlensaures Ammoniak. Da nun 16 Theile Eisenvitriol $4^3/_5$ Theile Eisenoxyd liefern, so bedürfen diese letztern $16^1/_2$ Theile Citronensäure-Hydrat und fast 7 Th. kohlensaures Ammoniak. Beim Abdampfen entweicht $^1/_6$ des Ammoniaks wieder, daher sich die Formel des fertigen Präparats so gestaltet, wie sie im Eingange dieses Artikels gegeben ist.

Prüfung. Das trockne citronensaure Eisenoxyd-Ammoniak erscheint als eine bräunlichgelbe harzglänzende Masse, welche ein grünlichgelbes Pulver giebt, schmeckt stechend salzig, hintennach eisenhaft, zieht an der Luft Feuchtigkeit an und wird nach mehrern Tagen extraktartig. In Wasser löst es sich mit grünlichgelber bis schwefelgelber Farbe vollständig auf; die Lösung darf durch Kaliumeisencyanid keine grünliche oder blaue Färbung noch weniger einen blauen Niederschlag geben, in welchen Fällen Eisenoxydul zugegen wäre.

Ferrum oxydatum phosphoricum.

(Phosphorsaures Eisenoxyd.)

Formel: $Fe_2O_3 + PO_5 + 8\,HO$.

Bereitung. 16 Theile Eisenvitriol oxydire man auf die im Artikel „Ferr. oxydat. hydrat.“ f) angegebene Weise mit Salpetersäure, verdünne die Solution und setze so lange eine Auflösung von gewöhnlichem krystallisirtem phosphorsaurem Natron hinzu, als ein Niederschlag erfolgt. 33 bis 34 Theile Natronsalz sind dazu erforderlich. Den Niederschlag befreie man durch Absetzenlassen und Dekantiren von der Salzlauge, sammle und trockne ihn in gelinder Wärme. Sein Gewicht wird etwa 13 Theile betragen.

Vorgang. Kommen schwefelsaures Eisenoxyd und phosphorsaures Natron in wässriger Lösung mit einander in Berührung, so tritt 1 M.-G. Eisenoxyd mit 1 M.-G. Phosphorsäure und mit 8 M.-G. Wasser zu einem unlöslichen Niederschlage zusammen. Man sollte nun meinen, auf 1 M.-G. schwefelsaures Eisenoxyd müsste 1 M.-G. phosphorsaures Natron ausreichen, allein die Erfahrung lehrt, dass von letzterem wenigstens $1\frac{1}{2}$ M.-G. erforderlich sind, um alles aufgelöste Eisenoxyd in den Niederschlag bringen, d. h. als phosphorsaures Eisenoxyd fällen zu können, und der Process gestaltet sich folgendermaassen:

2 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\,SO_3$ u. 3 M.-G. $2\,NaO + HO + PO_5 + 24\,Aq$ bilden: 2 M.-G. $Fe_2O_3 + PO_5 + 8\,HO$, 6 M.-G. $NaO + SO_3$, 1 M.-G. PO_5 und 59 M.-G. HO.

4 M.-G. oder 6950 Theile Eisenvitriol bedürfen also, nachdem sie (durch 2 M.-G. Schwefelsäure) und Salpetersäure in 2 M.-G. schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt worden sind, 13466 Theile krystallisirtes phosphorsaures Natron. Die freigewordene Schwefelsäure reicht gerade aus, um alles Natron zu sättigen, allein wegen der zugleich gegenwärtigen freien Phosphorsäure ist es wohl richtiger, sich das Natron auf beide Säuren vertheilt zu denken, so dass, mit Zuziehung von 2 M.-G. Wasser, die überstehende Flüssigkeit folgende Salze enthalten dürfte:

4 M.-G. $NaO + SO_3$, 1 M.-G. $NaO + 2\,SO_3$ u. 1 M.-G. $NaO + 2\,HO + PO_5$.

Die saure Lauge (welche, wie schon gesagt, bei einem hinreichenden Zusatz von phosphors. Natron, keine Spur Eisen

mehr enthält) kann nach vorheriger Abstumpfung mit Kalk auf Glaubersalz benutzt werden.

Prüfung. Das auf vorstehende Art bereitete phosphorsaure Eisenoxyd ist ein weisses, einen Stich ins Gelbe zeigendes, geruch- und geschmackloses Pulver, dessen Theilchen unter starker Vergrösserung durchsichtig und krystallinisch erscheinen. Bei 100° verliert es die Hälfte seines Wassers, in der Glühhitze wird es wasserfrei, ohne seine Farbe zu verändern. In Wasser ist es unlöslich; Salzsäure löst es leicht zu einer goldgelben Flüssigkeit auf, welche, nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, von Kaliumeisencyanid nicht blau werden darf, widrigenfalls sie Eisenoxydul enthält (s. Ammon. chlorat. ferratum).

Ferrum oxydatum sulphuricum.

(Schwefelsaures Eisenoxyd.)

Formel des trocknen: $Fe_2O_3 + 3\ SO_3 + 9\ HO$.

Bereitung. 16 Theile Eisenvitriol übergiesse man in einem geräumigen Glaskolben, wie im Artikel „Ferrum oxydat. hydrat. f)“ angegeben, mit 16 Th. Wasser, 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 4 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew., digerire in der Wärme bis zur vollständigen Oxydation des Eisens, schütte die Lauge in eine porcellanene Schale, erhitze sie so lange, bis alle anhängende Salpetersäure entwichen ist (was man daran erkennt, dass Indigosolution nicht mehr davon entfärbt wird), verdünne sie hierauf mit so viel Wasser, dass das Ganze 32 Theile wiegt, und bewahre sie an einem vor dem Tageslichte geschützten Orte auf. — Wünscht man das Salz in trockener Form zu haben, so dampfe man die Auflösung unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel, zuletzt im Sandbade, so lange ab, bis der Rückstand eine zähe harzige, beim Erkalten brüchige Masse darstellt, zerreibe dieselbe in einem trocknen kalten Mörser, und verschliesse sie sogleich in ein vor dem Tageslichte geschütztes Glas.

Vorgang. Hier verweise ich ebenfalls auf den Artikel „Ferr. oxydat. hydrat. f.“ Da das schwefelsaure Eisenoxyd nicht fähig ist zu krystallisiren, das Abdampfen zur Trockne einige Schwierigkeit hat, und seine Anwendung doch fast nie anders als in

flüssiger Form stattfindet, so kann man es in diesem Zustande vorräthig halten. In der oben angegebenen Concentration beträgt sein absolutes Gewicht genau das Doppelte des angewandten Vitriols, sein spec. Gewicht 1,400, und sein Wassergehalt in 28 Th., 18 Theile oder 64,25 Procente. Das trockne Salz muss vor dem Zutritt der Luft verschlossen werden, weil es sehr leicht Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst; beide aber sind, wie das Eisenchlorid, vor dem Lichte zu schützen, weil sie gleichfalls, jedoch weit langsamer, als das Chlorid, dadurch zum Theil in Oxydulsalz übergehen, wobei $^1/_3$ Sauerstoff des Eisenoxyds und $^1/_3$ der Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden.

1 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\ SO_3$ bilden:

2 M.-G. $FeO + SO_3$, 1 M.-G. O und 1 M.-G. SO_3.

Prüfung. Das trockne schwefelsaure Eisenoxyd bildet eine amorphe, harzartige, als Pulver blassgrünlichgelbe, dem reinen Galläpfel-Gerbestoff im Ansehen täuschend ähnliche Masse. Es besitzt keinen Geruch, aber einen stechend salzigen, äusserst herben Geschmack. An der Luft zerfliesst es zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit, welche stark sauer reagirt und sich mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischen lässt. Die 1,400 spec. Gewicht haltende Solution ist eine fast sirupsdicke, bräunlichgelbe Flüssigkeit. In der Glühhitze verliert das Salz nach und nach, ohne zu schmelzen, sein Wasser und seine Säure, und hinterlässt ein karmoisinrothes Pulver von reinem Eisenoxyd. — Eine Verunreinigung mit Oxydulsalz entdeckt man durch Kaliumeisencyanid an dem blauen Niederschlage (s. Ammon. chlorat. ferrat.). Kupfer ist zugegen, wenn, nachdem das Eisenoxyd mit überschüssigem Ammoniak gefällt ist, die darüber stehende Flüssigkeit blau erscheint.

Ferrum oxydatum valerianicum.

(Baldriansaures Eisenoxyd.)

Formel: $3\ Fe_2O_3 + 7\ C_{10}H_9O_3 + 2\ HO$, oder:

$7\ (Fe_2O_3 + 3\ \overline{Va}) + 2\ (Fe_2O_3 + 3\ HO$.

Bereitung. Zu 5 Theilen reiner Baldriansäure (dem dreifachen Hydrate) giesse man in einer porcellanenen Schale 60 Theile Wasser, setze unter Umrühren nach und nach so

lange zerriebenes krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, bis die Säure gesättigt ist, (6 Theile des Carbonats werden dazu ausreichen), koche die Lauge einmal auf und lasse erkalten. Andererseits löse man in einem gläsernen Cylinder 3 Theile krystallisirtes Eisenchlorid (oder auch $3^8/_9$ Th. trocknes schwefelsaures Eisenoxyd, s. diese Artikel) in 100 Th. Wasser auf, und füge so lange von jener, *vollständig erkalteten* Auflösung des baldriansauren Natrons hinzu, bis keine Trübung mehr erfolgt. Man wird alles baldriansaure Natron dazu bedürfen. Den Niederschlag sammle man, nachdem er sich gesetzt hat, auf einem Filter, wasche ihn nur mit so viel Wasser aus, als zum Ausspülen des Cylinders nothwendig ist, trockne ihn bei einer 20° C. nicht übersteigenden Temperatur und bewahre ihn in einem verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt beinahe so viel, als Baldriansäure in Arbeit genommen war.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giesse man nicht weg, sondern destillire sie in einer Retorte, bis $^2/_3$ davon übergegangen sind, und bewahre das Destillat als eine verdünnte wässrige Auflösung der Baldriansäure auf.

Vorgang. Die Baldriansäure treibt aus dem kohlensauren Natron die Kohlensäure, und verbindet sich mit dem Natron zu einem neutralen Salze.

$$1 \text{ M.-G. } \overline{Va} + 3\,HO \text{ und } 1 \text{ M.-G. } NaO + CO_2 + 10\,HO$$
bilden:
$$1 \text{ M.-G. } NaO + \overline{Va},\ 1 \text{ M.-G. } CO_2 \text{ und } 13 \text{ M.-G. } HO.$$

1500 Theile des dreifachen Hydrats der Baldriansäure erfordern daher 1788 Theile krystallisirte Soda, oder 5 Theile des erstern fast 6 Theile Soda. Zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure muss die Lauge zum Kochen erhitzt werden. Setzt man diese neutrale Flüssigkeit in hinreichender Menge, d. h. so lange, als noch ein Niederschlag erfolgt, zu der Auflösung eines Eisenchlorid- (oder Eisenoxyd-) salzes, so entsteht ein dunkelziegelrother Niederschlag von baldriansaurem Eisenoxyd und leichtlösliches salz- oder schwefelsaures Natron.

$$3 \text{ M.-G. } NaO + \overline{Va} \text{ u. } 1 \text{ M.-G. } Fe_2Cl_3 \text{ (oder } Fe_2O_3 + 3\,SO_3)$$
bilden:
$$1 \text{ M.-G. } Fe_2O_3 + 3\,\overline{Va} \text{ u. } 3 \text{ M.-G. } NaCl \text{ (oder } NaO + SO_3).$$

4500 Theile mit Natron gesättigte Baldriansäure bedürfen

also 2704 Theile krystallisirtes Eisenchlorid ($Fe_2Cl_3 + 6 HO$) oder 3513 Theile trocknes schwefelsaures Eisenoxyd ($Fe_2O_3 + 3 SO_3 + 9 HO$). Die neutrale Verbindung des Eisenoxyds mit der Baldriansäure ($Fe_2O_3 + 3 \overline{Va}$) fällt aber nicht wirklich nieder, sondern sie zersetzt sich sogleich in ein basisches Salz, in welchem — wenn die Formel des neutralen Salzes verdreifacht wird — 2 M.-G. Säure durch 2 M.-G. Wasser ersetzt sind, also in $3 Fe_2O_3 + 7 \overline{Va} + 2 HO$ und in freie Baldriansäure, welche letztere einen kleinen Theil des basischen Salzes aufgelöst behält, in Folge dessen die überstehende Flüssigkeit nicht farblos, sondern schwach gelbröthlich gefärbt ist. Man kann zwar diesen aufgelösten kleinen Antheil des basischen Salzes noch gewinnen, wenn man die gelbröthliche Flüssigkeit vorsichtig mit Soda sättigt, allein eine gewisse Portion Baldriansäure bleibt dann natürlich doch noch immer (als baldriansaures Natron) in der Lauge. Die Verbindung des Eisenoxyds mit der Baldriansäure ist eine so lockere, dass schon gelinde Erwärmung hinreicht, um ihr einen grossen Theil der Säure zu entziehen; daher darf die Präcipitation nur in der Kälte vorgenommen werden. Würde man das Ganze zum Kochen erhitzen, so schlüge sich zwar alles Eisen nieder, allein der Niederschlag enthielte dann entweder nur noch Spuren von Säure, oder, wenn das Kochen einige Zeit fortgesetzt wäre, gar keine Säure mehr und bestände aus nichts als Eisenoxydhydrat, nähme auch nach dem Erkalten die einmal in Freiheit gesetzte Säure nicht wieder auf. Diese Thatsachen sind also von grosser Wichtigkeit für die Darstellung des Präparates. Selbst ein anhaltendes Waschen mit kaltem Wasser entführt der Verbindung nach und nach immer mehr Säure und mit dieser auch etwas Eisenoxyd, daher das Waschen durchaus nie so lange fortgesetzt werden darf, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit ihren ganzen Gehalt an Baldriansäure durch blosse Destillation, ohne besondern Zusatz einer andern Säure abgiebt. Man bekommt also die von dem Eisenoxyde nicht gebundene (nicht niedergeschlagene) Säure in dem Destillate wieder.

Prüfung. Das durch Präcipitation gewonnene baldriansaure Eisenoxyd ist ein dunkelziegelrothes, sehr lockeres, amorphes Pulver, welches schwach nach Baldriansäure riecht und schmeckt.

Langsam erhitzt lässt es nach und nach alle seine Säure fahren, ohne zu schmelzen; erhitzt man aber rasch, so schmilzt es (offenbar durch die Trennung der Säure von der Base), und die Säure verflüchtigt sich in dicken entzündlichen Dämpfen, erleidet aber dabei eine Zersetzung, denn die Dämpfe riechen fast gar nicht nach Baldriansäure, sondern verbreiten den charakteristischen Geruch der Buttersäure $= C_8H_7O_3$. Von den Elementen der Baldriansäure haben sich also 2 M.-G. Kohlenstoff und 2 M.-G. Wasserstoff getrennt, und zu 2 M.-G. ölbildendem Gase vereinigt.

1 M.-G. $C_{10}H_9O_3$ = 1 M.-G. $C_8H_7O_3$ und 2 M.-G. CH.

Im Rückstande bleibt reines Eisenoxyd. Gegen kaltes Wasser verhält es sich wie Lycopodium, d. h. es vermengt sich nicht damit, wenn man es auch anhaltend damit zusammenreibt; erst in der Wärme wird es davon genetzt, und giebt dabei zugleich eine Portion Säure ab. Kocht man es mit Wasser, so zerlegt es sich vollständig in freie Säure und Eisenoxydhydrat, welche sich beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder vereinigen. In Salzsäure ist das Präparat leicht löslich; die verdünnte und nicht zu viel freie Salzsäure enthaltende Lösung wird von Kaliumeisencyanid nicht blau, das Eisenoxyd erleidet also ebensowenig, wie durch die Essigsäure, durch die Baldriansäure eine theilweise Reduction zu Oxydul. Entsteht eine blaue Trübung, so war in dem angewandten Eisensalz schon Oxydul enthalten. Kommt es, in einem Platinlöffel erhitzt, nicht in Fluss, sondern zersetzt sich ruhig, so enthält es zu wenig Säure.

Ferrum oxydulatum nigrum.

(Ferrum oxydulato-oxydatum, Aethiops martialis. Schwarzes Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd, Eisenmohr.)

Formel des auf nassem Wege bereiteten:

$$(FeO + Fe_2O_3) + HO.$$

Formel des auf trocknem Wege bereiteten:

$$(FeO + Fe_2O_3) + xFe + xC.$$

Bereitung. a) *Auf nassem Wege.* 16 Theile Eisenvitriol verwandle man, wie im Artikel „Ferr. oxyd. hydr. f.“ beschrieben worden, mit 16 Theilen Wasser, 3 Theilen conc.

Schwefelsäure und 4 Theilen Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht in schwefelsaures Eisenoxyd, verdünne die Solution mit viel Wasser, vermische sie mit einer Auflösung von 8 Theilen Eisenvitriol in 32 Theilen Wasser, und setze so lange ätzenden Ammoniakliquor hinzu, als dadurch eine Fällung entsteht. 24 Theile in Arbeit genommener Eisenvitriol bedürfen gegen 42 Theile Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht. Den schwarzen Niederschlag befreie man durch wiederholtes Absetzenlassen und Dekantiren von der anhängenden Salzlauge, sammle ihn auf einem Filter, trockne ihn in gelinder Wärme aus, und bewahre ihn in einem verschlossenen Glase auf. Er wird gegen 7 Theile wiegen.

b) *Auf trocknem Wege.* Eine beliebige Menge Eisenoxydhydrat (da es ziemlich gleichgültig ist, welches Hydrat genommen wird, so bediene man sich des anderthalbfachen, als des billigsten) zerreibe man in einem eisernen Mörser zu einem feinen Pulver, setze nach und nach so viel Leinöl hinzu, dass das Pulver vollständig davon durchdrungen wird und nach anhaltendem Durcharbeiten eine bröckliche Paste darstellt, — beinahe die Hälfte vom Gewicht des Hydrats Oel wird dazu ausreichen —, drücke die Masse in einen Graphittiegel ein, welcher so geräumig ist, dass $^1/_3$ seines Inhalts leer bleibt, bedecke denselben mit einem Ziegelstein, befestige diesen noch mit Draht und verstreiche die Fugen, bis auf eine kleine Oeffnung, mit Lehm. Nachdem das Lutum getrocknet ist, setze man den Tiegel auf einen Ziegelstein in einen gut ziehenden Windofen, gebe im Anfange gelindes Kohlenfeuer, verstärke dasselbe aber, sobald Rauch und Flamme nicht mehr aus der Oeffnung kommen, bis zum Rothglühen des Tiegels, und erhalte ihn darin $^1/_2$ Stunde lang. Nach dem vollständigen Erkalten öffne man den Tiegel, zerreibe die schwarze Masse zu einem feinen Pulver und bewahre diess in einem verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt von 6 Th. des anderthalbfachen Eisenoxydhydrats $4^1/_2$ bis 5 Theile.

Vorgang. a) Die Art der Bildung des schwefelsauren Eisenoxyds ist aus dem Frühern genügend bekannt. Wird demselben halb so viel schwefelsaures Eisenoxydul hinzugesetzt, als diejenige Menge beträgt, woraus es bereitet wurde, so erhält man eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd $= (FeO + SO_3) + (Fe_2O_3 + 3\ SO_3)$. Ammoniak schlägt daraus das Oxydul

und Oxyd, chemisch miteinander und noch mit 1 M.-G. Wasser vereinigt, nieder, und bildet mit der Schwefelsäure leicht lösliches schwefelsaures Ammoniak (Ammoniumoxyd).

1 M.-G. ($FeO + SO_3$) + ($Fe_2O_3 + 3\ SO_3$), 4 M.-G. NH_3 und 5 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. ($FeO + Fe_2O_3$) + HO und 4 M.-G. $NH_4O + SO_3$.

3450 Theile wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyduloxyd (entsprechend 3 M.-G. oder 5214 Theilen Eisenvitriol) erfordern mithin 852 Th. wasserfreies oder 8520 Th. wässriges Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht (worin gegen 10 Proc. reines Ammoniak). Der Niederschlag lässt sich leicht auswaschen, ohne höher oxydirt zu werden.

Die ersten Waschwässer können auf schwefelsaures Ammoniak benutzt werden.

b) Wird Eisenoxydhydrat mit einem fetten Oele geglüht, so entweicht zuerst das Wasser des erstern, dann zersetzt sich das Oel; ein Theil Kohlenstoff des Oels entzieht dem Eisenoxyd Sauerstoff, und entweicht als Kohlenoxydgas, ein anderer Theil entweicht mit dem Sauerstoff des Oeles selbst gleichfalls als Kohlenoxydgas, ein dritter Theil mit dem Wasserstoff des Oeles als Kohlenwasserstoff (Oelbildendes Gas $= CH$), und der Rest des Kohlenstoffs (denn das fette Oel enthält mehr davon, als zur Reduction des Eisenoxyds und zur Umwandlung ihres eigenen Sauerstoffs in Kohlenoxydgas und ihres Wasserstoffs in ölbildendes Gas erforderlich ist) bleibt im Rückstande. Ausserdem treten auch noch andere, brenzliche Produkte des Oels, namentlich im Anfange, auf, und verursachen den dicken Rauch. Wegen des überschüssig vorhandenen Kohlenstoffs sollte man vermuthen, dass alles Eisen zu Metall reducirt werde; allerdings enthält das Präparat eine beträchtliche Menge desselben, der grösste Theil des Oxydes aber giebt nicht mehr Sauerstoff ab, als nöthig ist, um sich in Oxyduloxyd ($FeO + Fe_2O_3$) zu verwandeln. Daher ist der auf trocknem Wege bereitete Aethiops martialis weder reines Eisenoxydul, noch reines Eisenoxyduloxyd, sondern ein Gemenge von Kohle, metallischem Eisen, Eisenoxydul und Eisenoxyd; letztere beiden Oxyde können darin als eine mit dem natürlichen Magneteisenstein übereinstimmende chemische Verbindung betrachtet werden. 100 Theile eines schönen sammtschwarzen Aethiops fand ich zusammengesetzt aus:

68,82	Eisenoxyduloxyd,
22,84	metall. Eisen,
8,34	Kohle,
100,00	

Dieses Gewichtsverhältniss entspricht beinahe 3 M.-G. Eisen auf 2 M.-G. Oxyduloxyd. *)

Prüfung. a) Der durch Präcipitation bereitete Eisenmohr bildet eine rabenschwarze Masse, die fein zerrieben einen schwachen Stich ins Bräunliche hat, und weder Geruch noch Geschmack besitzt. In Salzsäure löst er sich ruhig und mit grosser Leichtigkeit auf, ohne einen Rückstand zu hinterlassen; die Auflösung besitzt eine gelbliche Farbe. b) Der durch Glühen bereitete Eisenmohr stellt gleichfalls eine schwarze geruch- und geschmacklose Masse dar, die auch als Pulver völlig schwarz erscheint. In Salzsäure löst er sich, jedoch schwerer als jener, und mit Zurücklassung von Kohle auf; auch erfolgt die Auflösung nicht ruhig, sondern, wegen des vorhandenen metallischen Eisens, unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Besitzt dieses Gas den Geruch nach faulen Eiern und bringt es, in eine Auflösung von essigsaurem Blei geleitet, eine schwarze Trübung (Schwefelblei) hervor, so enthält es Schwefelwasserstoff, dessen Auftreten von der Gegenwart eines Schwefelmetalls im Aethiops herrührt. War nämlich das zur Darstellung des Aethiops dienende, mittelst eines fixen Alkalis bereitete Eisenoxydhydrat nicht sorgfältig ausgewaschen, so reducirt sich das ihm anhängende schwefelsaure Alkali durch den Kohlenstoff des Oeles zu Schwefelkalium oder Natrium, welches von der Salzsäure, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, in Chlormetall verwandelt wird. — Spielt die Farbe der Präparate merklich ins Braune oder Röthliche, so enthalten sie, ausser dem Oxyduloxyd, noch freies Oxyd. Einen Gehalt von Kupfer zeigt überschüssiges Ammoniak in der salzsauren Lösung durch die eintretende blaue Färbung der überstehenden Flüssigkeit an.

*) Von constanterer Zusammensetzung und frei von metallischem Eisen ist der Eisenhammerschlag. 100 Theile eines ganz frischen enthielten 54,26 Eisenoxydul, 40,14 Eisenoxyd und 5,60 Kieselerde und Kohle. Die relativen Mengen von Oxydul und Oxyd entsprechen der Formel $3\,FeO + Fe_2O_3$.

Ferrum oxydulatum carbonicum.

(Kohlensaures Eisenoxydul.)

Formel: $(FeO + CO_2 + HO) + x(Fe_2O_3)_2 (HO)_3$.

Bereitung. Bereits in dem Artikel „Ferr. oxyd. hydrat." a. und d. ist die Darstellung des kohlensauren Eisenoxyduls ausführlich beschrieben worden. Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wird nämlich in einem eisernen (oder bleiernen) Kessel zum Kochen erhitzt, nach und nach so lange mit kohlensaurem Natron versetzt, als dadurch ein Aufbrausen entsteht, der Niederschlag durch Dekantiren ausgewaschen, gepresst und in thierische Blasen eingeschlossen an der Luft getrocknet. Die vollkommen trockne Masse wird aus den Blasen unmittelbar in Gläser gefüllt, welche man sogleich sorgfältig verschliesst und an einem kühlen Orte aufbewahrt. 13 Theile Eisenvitriol liefern gegen $5^1/_2$ Theile.

Vorgang. Auch in dieser Beziehung verweise ich auf den genannten Artikel a. und d. Wegen der Begierde, womit das Präparat Sauerstoff anzieht, muss das Ausleeren der Blasen unter möglichster Abhaltung der Luft geschehen.

Prüfung. Das gut bereitete kohlensaure Eisen ist ein grünlichweisses, geruch- und geschmackloses Pulver. In verschlossenen Gefässen hält es sich unverändert, und bloss die obersten Lagen färben sich durch die Einwirkung des in der darüber stehenden Luftschicht befindlichen Sauerstoffs nach und nach bräunlich. An offner Luft verliert es bald alle seine Kohlensäure und verwandelt sich in Eisenoxydhydrat (s. Ferr. oxyd. hydrat. d.). In Salzsäure löst es sich unter starker Entwicklung von Kohlensäure leicht und vollkommen auf. Kalk und Kupferoxyd entdeckt man ebenso wie im Eisenoxydhydrat.

Ferrum oxydulatum carbonicum saccharatum.

(Zuckerhaltiges, kohlensaures Eisenoxydul.)

Formel: $(FeO + CO_2 + HO) + x(Fe_2O_3)_2 (HO)_3, + xC_{12}H_{11}O_{11}$.

Bereitung. Das auf die im vorigen Artikel angegebene Weise, durch Präcipitation des Eisenvitriols mit kohlensaurem Na-

tron, dargestellte kohlensaure Eisen versetze man, nach dem Auswaschen und Pressen, noch feucht in einer porcellanenen Schale mit halb so viel weissem gestossenem Zucker, als das Gewicht des zersetzten Eisenvitriols betrug, verdunste die Masse unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel in gelinder Wärme zur Trockne, zerreibe sie und hebe das Pulver in einem verstopften Glase auf. 13 Theile Eisenvitriol liefern gegen 12 Theile zuckerhaltiges kohlensaures Eisen.

Vorgang. Wenn Zucker zu feuchtem kohlensaurem Eisen gesetzt wird, so entzieht er ihm sogleich das Wasser, die Masse nimmt in demselben Augenblick eine dunkelgrüne Farbe an, verflussigt sich, und das kohlensaure Eisen erleidet nun, da es gleichsam mit einer schützenden Hülle von Zucker umgeben ist, selbst während des Abdampfens zur Trockne, keine weitere Veränderung. Der wesentliche Zweck des Zusatzes von Zucker besteht also darin, die oxydirende Einwirkung der Luft auf das Eisenoxydul zu verhindern, und durch Erreichung dieses Zweckes ist auch die Bedingung zur Fixirung der mit dem Oxydule verbundenen Kohlensäure gegeben. Möglich, dass der Zucker auch in derselben Weise der Bildung von Oxyd entgegentritt, als er das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt (s. Cupr. oxydulat.), obgleich er nicht die Fähigkeit besitzt, das in dem präcipitirten kohlensauren Eisen schon befindliche Oxyd zu Oxydul zu reduciren.

Prüfung. Das zuckerhaltige kohlensaure Eisen ist ein luftbeständiges grünlich- oder bräunlichgraues Pulver, geruchlos und von süssem, zugleich etwas eisenartigem Geschmack. Kaltes Wasser löst daraus, ausser dem Zucker, auch eine kleine Quantität kohlensaures Eisen auf; wird aber diese Auflösung zum Kochen erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure und zugleich entsteht eine gelbliche Trübung von ausgeschiedenem Eisenoxydhydrat. Mit Salzsäure braust es stark auf. — 100 Theile dieses Präparates entsprechen ohngefähr 45 Theilen trocknem kohlensaurem Eisen.

Ferrum oxydulatum lacticum.

(Milchsaures Eisenoxydul.)

Formel: $FeO + C_6H_5O_5 + 3\ HO = FeO + \bar{L} + 3\ HO$.

Bereitung. Man kann sich zweier Methoden bedienen, welche mir bis jetzt als die besten erschienen sind, von denen jede ihre Vortheile und Nachtheile hat. Die zuerst mitzutheilende liefert das Salz ohne viele Umstände in sehr reiner Gestalt, die Ausbeute beträgt aber weniger. Die zweite Methode ist zwar weitläufiger, giebt dagegen etwas mehr Salz; beide kommen also so ziemlich auf Eins heraus, doch hat die erste noch den Vortheil, dass sie schneller zum Ziele führt.

a) *Mittelst Eisenvitriol* oder *Eisenchlorür.* Man verfährt anfangs ebenso, wie in dem Artikel „Acid. lacticum" angegeben ist. In 100 Theilen saurer Molken löst man nämlich 5 Th. Milchzucker auf, sättigt die freie Säure mittelst einer gewogenen Menge krystallisirten kohlensauren Natrons, setzt die Flüssigkeit in einem offenen Gefässe der Luft aus (im Sommer bei gewöhnlicher Temperatur, im Winter in der Nähe eines geheizten Stubenofens), und stumpft die sich fortwährend neu bildende Säure alle 1—2 Tage mit Soda ab. Wenn nach Verlauf von mehrern Tagen keine merklich saure Reaction mehr eintritt, setzt man einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, so dass das Lackmuspapier schwach geröthet wird, klärt die Flüssigkeit mit Eiweiss, kolirt, verdunstet sie in einer Porcellanschale so weit, bis ihr Gewicht ohngefähr den vierten Theil der angewandten Molken beträgt, und setzt ihr unter Umrühren eine schon in Bereitschaft gehaltene, frische und noch warme Auflösung von soviel schwefelsaurem Eisenoxydul, als man Soda zur Sättigung verbraucht hatte, in der doppelten Menge Wassers hinzu. Die dadurch sogleich entstehende Ausscheidung schmutzig grauer Flocken trennt man, nebst den schon während des Abdampfens der milchsauren Natronlösung ausgeschiedenen Käsetheilchen, nach wenigen Minuten (während dem das Ganze heiss erhalten wird) durch ein dichtes flanellenes Seihetuch, und stellt die klar abgelaufene Lauge in die Kälte. Die Krystallisation, welche sogleich beginnt, schreitet rasch vorwärts, so dass am folgenden Tage fast Alles zu einer Masse gestockt ist. Das Salz wird mittelst eines leinenen Seihetuchs von der anhängenden Lauge befreit, ausgedrückt, mit ein wenig kaltem Wasser und zuletzt (zur Ent-

fernung des Wassers) mit etwas Weingeist nachgewaschen, auf mehrfach zusammengelegtem Druckpapier in eine dünne, zusammenhängende Paste geformt und noch mit Papier bedeckt in gelinder Wärme getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4—5 Theile.

Die Mutterlauge giebt bei weiterm Verdunsten noch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Theile milchsaures Eisenoxydul, welches aber schon durch schwefelsaures Natron verunreinigt ist, und am besten bis zur nächsten Bereitung aufgehoben wird, wo man es nebst dem Eisenvitriol hinzusetzt. Die nun noch restirende Mutterlauge ist keiner zweckmässigen Anwendung mehr fähig; höchstens könnte daraus das Eisen durch Fällen mit Soda gewonnen werden.

Statt des Eisenvitriols kann man sich auch des Eisenchlorürs bedienen. Auf 18 Theile verbrauchter Soda kommen 11 Theile eingetrocknetes Eisenchlorür; im Uebrigen wird wie angegeben verfahren. Die Mutterlauge enthält dann Kochsalz.

b) *Mittelst metallischem Eisen.* Die nach a) bereitete, klare, bis auf den vierten Theil der angewandten Molken verdunstete Auflösung des milchsauren Natrons evaporire man (von jetzt an nicht anders als im Wasserbade) zur Extraktconsistenz (auf etwa $12^1/_2$ Th. oder auf den achten Theil der angewandten Molken), ziehe das Extrakt durch Digestion in einem Kolben zweimal mit Weingeist von 90% aus, kolire, presse aus, vermische die geistige Lösung mit dem dritten Theile vom Gewicht der verbrauchten Soda concentrirter Schwefelsäure, lasse einige Stunden unter fleissigem Umschütteln stehen, kolire das ausgeschiedene Salz und filtrire die Flüssigkeit. Zu letzterer mische man, wenn 100 Theile Molken in Arbeit genommen waren, gegen 40 Theile Wasser, ziehe den Weingeist bis auf etwa 50 Theile Rückstand ab, giesse diesen in einen Kolben, setze 2 Theile gepulvertes Eisen hinzu, digerire im Sandbade unter öfterm Umschütteln mehrere (gegen 3) Stunden, oder überhaupt so lange, als noch eine Einwirkung auf das Eisen wahrzunehmen ist und filtrire noch heiss. Sollte während der Digestion viel Wasser verdunsten und bereits ausgeschieden seyn, so müsste jenes kurz vor dem Filtriren wieder durch heisses ersetzt werden. Die nach mehrtägigem Stehen in der Kälte ausgeschiedenen Salzrinden befreie man von der Salzlauge, verdunste diese weiter, wiederhole diess noch einmal, und giesse die letzte, gewöhnlich schwarze, Mutterlauge weg. Sämmtliche Krystallmassen werden mit kaltem

Weingeist ausgewaschen und getrocknet. Sollten die letzten Anschüsse dennoch sehr gefärbt bleiben, so löse man sie nach dem Trocknen in ihrer zwölffachen Menge kochenden Wassers auf, filtrire und krystallisire. Man bekommt von 100 Theilen Molken u. s. w. 5—6 Theile Salz.

Vorgang. a) Was die Entstehung der Milchsäure aus dem Milchzucker betrifft, so verweise ich auf den Artikel Acid. lacticum. Kommt das durch die Sättigungen mit kohlensaurem Natron gebildete milchsaure Natron in concentrirter Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul zusammen, so vereinigt sich das Natron mit der Schwefelsäure und das Eisenoxydul mit der Milchsäure; letztere Verbindung scheidet sich ihrer Schwerlöslichkeit wegen in der Kälte grossentheils aus, während das schwefelsaure Natron aufgelöst bleibt. Sogleich beim Zusammentreffen beider Salzlösungen entsteht eine schmutzig graue Trübung von ausgeschiedenen Käsetheilchen und Extraktivstoff, welche am schnellsten durch Flanell von der Flüssigkeit getrennt wird. Wollte man durch Papier filtriren, so würde der grösste Theil des Salzes auf dem Filter erstarren. Vom Eisenvitriol bedarf man auf 1 M.-G. milchsaures Natron 1 M.-G.; man hat aber zur Bestimmung der Menge des Vitriols nicht erst nöthig, das milchsaure Natron rein darzustellen, sondern kann dazu die Menge der verbrauchten Soda als Anhaltspunkt benutzen, denn da 1 M.-G. zur Sättigung angewandte Soda 1 M.-G. milchsaures Natron erzeugt, so entspricht 1 M.-G. Soda auch 1 M.-G. Eisenvitriol. Das M.-G. der krystallisirten Soda = $NaO + CO_2 + 10\ HO$ ist aber 1788, das M.-G. des Eisenvitriols = $FeO + SO_3 + 7\ HO$ ist 1738, folglich können, ohne einen grossen Fehler zu begehen, auf 11 Theile krystallisirte Soda (die man gewöhnlich zu 100 Theilen Molken u. s. w. bedarf) 11 Theile Vitriol genommen werden.

Bei Anwendung des Eisenchlorürs (von welchem man, weil es als $FeCl + 2\ HO$ ein M.-G. von 1018 hat, weit weniger bedarf) findet natürlich derselbe Process statt, nur dass, statt schwefelsauren Natrons, salzsaures Natron entsteht.

Das heraus krystallisirte milchsaure Eisenoxydul wird zur Entfernung einer geringen Menge anhängenden schwefelsauren oder salzsauren Natrons mit etwas kaltem Wasser gewaschen, und letzteres, des schnellern Trocknens wegen, durch Weingeist verdrängt. Während des Trocknens nimmt das Salz an den Stellen, wo die Luft frei einwirken kann, leicht einen Stich ins Bräun-

liche an, indem es sich höher oxydirt, daher müssen die Theile einander möglichst nahe gebracht und das Ganze noch mit Papier überdeckt werden. Die erste Mutterlauge enthält noch ziemlich viel Salz; dieses lässt sich aber nur dem kleinsten Theile nach gewinnen, denn erstens krystallisirt beim fernern Verdunsten auch das schwefelsaure Natron heraus, und zweitens geht das milchsaure Eisenoxydul durch die Wirkung der Wärme ziemlich rasch in unkrystallisirbares Oxyduloxydsalz über. Bei dieser Umwandlung scheidet sich (wenn die Luft abgehalten ist) Eisenoxyd (als Hydrat) aus:

20 M.-G. $FeO + \overline{L}$ und 9 M.-G. O bilden:

2 M.-G. $(FeO + \overline{L}) + 3\,(Fe_2O_3 + \overline{L}_3)$ und 3 M.-G. Fe_2O_3.

Den zu den letztern 3 M.-G. Eisenoxyd erforderlichen Sauerstoff liefert höchst wahrscheinlich das Wasser, dessen Wasserstoff auf einen andern Theil Milchsäure zu wirken scheint. Beim Kochen und Verdampfen an der offenen Luft scheidet sich das Eisenoxyd nicht aus; es lässt sich daher annehmen, dass die durch die Einwirkung des Wasserstoffs entstandenen Zersetzungsprodukte der Milchsäure durch den Sauerstoff der Luft noch anderweitig verändert werden und auf solche Weise metamorphosirt jenes Eisenoxyd, so wie das mit der zersetzten Milchsäure verbunden gewesene, aufgelöst erhalten.

b) Aus dem durch Verdunsten des rohen milchsauren Natrons erhaltenen Extrakte zieht der Weingeist wesentlich das milchsaure Natron aus, und lässt die meiste käseartige Materie ungelöst zurück. Die Schwefelsäure präcipitirt aus der geistigen Lösung das Natron als schwefelsaures. Da hier wieder 1 M.-G. krystallisirte Soda (welche 1 M.-G. milchsaures Natron erzeugt) 1 M.-G. Schwefelsäure entspricht, und das M.-G. der erstern 1788, das der conc. Schwefelsäure 613 ist, so bedarf man von letzterer ohngefähr nur $^1/_3$ der verbrauchten Soda. Zur Wiedergewinnung des Weingeistes wird die Lösung der freien Milchsäure vor der Destillation mit einer gehörigen Quantität Wasser versetzt. Beim Auflösen des Eisens in der rückständigen sauren Flüssigkeit zerlegt sich das Wasser, der Sauerstoff bildet mit dem Eisen Eisenoxydul, welches an die Milchsäure tritt, und der Wasserstoff entweicht. Die vorgeschriebene Menge Eisen ist mehr als hinreichend, um alle vorhandene Säure zu sättigen. Wegen der grossen Verdünnung, in welcher sich die Säure befindet (die aber nothwendig ist, damit das gebildete Eisensalz selbst in der Hitze aufgelöst bleibe), darf man sich der gewöhnlichen groben Eisenfeile nicht

bedienen. Auch ist es in Bezug auf die zu erzielende Ausbeute an Salz von Wichtigkeit, den gehörigen Zeitpunkt des Filtrirens, d. h. der Unterbrechung der Digestion, zu treffen; wird derselbe überschritten, so bekommt man weit weniger. Sobald nämlich keine freie Milchsäure mehr vorhanden ist, also kein Wasserstoffgas mehr entweicht, fängt das Oxydulsalz an, in Oxyduloxydsalz überzugehen, welches nicht krystallisirt und als ein Sirup in der letzten Mutterlauge bleibt (s. oben).

Prüfung. Das milchsaure Eisenoxydul bildet im reinen Zustande weisse, etwas ins Grüne spielende, luftbeständige krystallinische Rinden oder Körner, welche unter starker Vergrösserung als Zusammenhäufungen von geraden rectangulären Säulen erscheinen, einen milden süsslich-eisenartigen Geschmack besitzen und sich schwer in Wasser auflösen. Von kochendem Wasser sind 12 Theile, von kaltem 48 Theile nöthig, um 1 Theil des Salzes aufzulösen. Die Auflösungen haben einen Stich ins Gelbgrüne und reagiren schwach sauer; der Veränderungen, welche sie durch längere Einwirkung von Wärme und Luft erleiden, wurde schon oben gedacht. Verdünnter Weingeist nimmt ganz geringe Mengen, starker dagegen nichts von dem Salze auf. In einem Platinlöffel erhitzt, blähet es sich etwas auf, wird unter Ausstossung eines dicken, weissen, sauer reagirenden Rauches, welcher nach verbrennendem Weinstein riecht, schwarz, und hinterlässt endlich reines Eisenoxyd. — Verunreinigt kann das Salz durch Extractivstoff und käseartige Materie seyn. Im erstern Falle besitzt es eine schmutzige, graue Farbe, und im zweiten bleibt beim Auflösen in Wasser ein Rückstand. Ein untergeschobenes Gemenge von Eisenvitriol und Milchzucker erkennt man daran, dass die wässrige Auflösung durch Chlorbaryum einen starken weissen Niederschlag (schwefelsauren Baryt) giebt, und dass, wenn man das Pulver $1/4$ Stunde lang mit Salpetersäure von 1,20 kochen und hierauf erkalten lässt, eine weisse körnig-krystallinische Ausscheidung erfolgt, die durch längeres Stehen noch zunimmt, und selbst durch vieles Wasser nur theilweise wieder verschwindet. Der letztere Körper ist Milchzuckersäure (Schleimsäure $= C_6H_4O_7 + HO$) und erzeugt sich durch die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf den Milchzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$):

1 M.-G. $C_{12}H_{12}O_{12}$ und 2 M.-G. NO_5 bilden:

2 M.-G. $C_6H_4O_7 + HO$, 2 M.-G. HO und 2 M.-G. NO_2 (welches entweicht).

Ferrum oxydulato-oxydatum phosphoricum.

(Blaues phosphorsaures Eisenoxyduloxyd, künstliches Eisenblau.)

Formel: $(3\ FeO + PO_5 + 8\ HO) + x\ (3\ Fe_2O_3 + 2\ PO_5 + 16\ HO)$.

Bereitung. 10 Theile frisch bereiteten Eisenvitriol löse man in 100 Theilen Wasser auf, setze dazu eine Lösung von 13 Theilen phosphorsaurem Natron in 130 Theilen Wasser (beide Auflösungen müssen *kalt* seyn), giesse, wenn der entstandene Niederschlag sich gesetzt hat, die überstehende Flüssigkeit sogleich ab, wasche denselben durch wiederholtes Aufgiessen kalten Wassers und Dekantiren vollständig aus, sammle ihn auf einem Filter, lege, wenn das Wasser gut abgetropft ist, das Filter offen auf mehrfach zusammengelegtes Löschpapier, lasse an der Luft *bei gewöhnlicher Temperatur* (wenn es seyn kann, am direkten Sonnenlichte) trocknen, zerreibe den trocknen Niederschlag und bewahre ihn in einem verschlossenen Gefässe an einem kühlen Orte auf. Die Ausbeute beträgt fast 5 Theile.

Vorgang. Kommen Lösungen von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron und schwefelsaurem Eisenoxydul zusammen, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher, so lange der Eisenvitriol noch vorherrscht, dreibasisches phosphorsaures Eisenoxydul-Hydrat $= 3\ FeO + PO_5 + 8\ HO$ ist. Dieser Niederschlag nimmt bald nach seiner Entstehung schon unter dem Wasser einen Stich ins Blaulichgraue an, welcher beim Auswaschen noch etwas stärker wird, und bringt man dann den Niederschlag an die Luft, so färbt er sich in dem Grade, als er trocknet, durch und durch blau. Geschieht das Trocknen auch nur in gelinder Wärme, so färbt sich die Verbindung nicht blau, sondern graugrün. — Stellt man dagegen den Niederschlag mit einem Ueberschuss von phosphorsaurem Natron, aber übrigens unter gleichen Umständen dar, so sieht er nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur nicht rein blau aus, sondern zeigt einen starken Stich ins Graue; ja besitzt mitunter nur eine grünlichgraue Farbe. Bei näherer Prüfung findet man dann, dass in einem solchen (durch ein Uebermaass von phosphorsaurem Natron erhaltenen) Niederschlage das Verhältniss des Eisens zur Phosphorsäure nicht wie 3 : 1, sondern wie 19 : 6 oder wie 16 : 5 ist, das Eisen also ein wenig mehr vorherrscht. — Aber auch der bei vorherrschendem Eisenvitriol

erzeugte Niederschlag kann, wenn gleich vorsichtig getrocknet, schmutzigblau ausfallen, wenn er nicht sogleich nach dem Absetzen von der überstehenden Flüssigkeit befreit wird. Diese Flüssigkeit (welche also noch Eisenoxydulsalz enthält) fängt nämlich bald von selbst an, sich weiss zu trüben und in dem Maasse, als sich das Eisenoxydul höher oxydirt, phosphorsaures Eisenoxyd $= Fe_2O_3 + PO_5 + 8\ HO$ abzusetzen. — Ist der Eisenvitriol schon alt (zum Theil in Oxydsalz übergegangen), so erhält man unter Beobachtung aller übrigen Vorsichtsmaassregeln doch kein blaues, sondern ein graugrünliches Präparat.

Im Vorstehenden sind die Bedingungen aufgezählt, unter denen man ein Eisenblau von schöner blauer Farbe gewinnen kann; man wird denselben vollständige Rechnung tragen, wenn man genau die obige Vorschrift befolgt. Aus mehreren Versuchen, um das passendste Verhältniss zwischen Eisenvitriol und phosphors. Natron zu ermitteln, ergab sich, dass auf 2 M.-G. des erstern 1 M.-G. des letztern genommen werden muss. Der Niederschlag enthält etwa $^3/_4$ des Eisens des Vitriols und $^1/_2$ der Phosphorsäure des Natronsalzes, oder

4 M.-G. $FeO + SO_3 + 7\ HO$ und 2 M.-G. $2\ NaO + HO + PO_5 + 24\ Aq$ geben ohngefähr 1 M.-G. $3\ FeO + PO_5 + 8\ HO$ als Niederschlag.

Folglich bedarf man auf 6950 Theile Eisenvitriol 8976 Theile krystallisirtes phosphorsaures Natron. Der Niederschlag würde 3150 wiegen (oder 10 Theile Eisenvitriol würden 4,5 Theile Niederschlag geben), man erhält aber etwas mehr, weil sich während des Trocknens an der Luft eine gewisse Portion Eisenoxydul in Oxyd verwandelt,

2 M.-G. $3\ FeO + PO_5 + 8\ HO$ und 3 M.-G. O geben:

1 M.-G. $3\ Fe_2O_3 + 2\ PO_5 + 16\ HO$,

wobei zugleich die Farbe des Niederschlags in Blau übergeht. Constant ist die Menge des in der trocknen Verbindung enthaltenen Oxydsalzes nicht, sie wechselt von 1 bis zu 4 M.-G. auf 9 M.-G. Oxydulsalz, ohne dass dadurch ein merklicher Unterschied in der Farbe der Verbindung verursacht wird.

Nachdem aus 4 M.-G. Eisenvitriol und 2 M.-G. phosphors. Natron die Verbindung $3\ FeO + PO_5 + 8\ HO$ niedergefallen ist, bleiben in der Flüssigkeit noch 1 M.-G. Eisenoxydul, 4 M.-G. Natron, 4 M.-G. Schwefelsäure und 1 M.-G. Phosphorsäure. Wie schon oben angegeben, trübt sie sich an der Luft von selbst in

Folge höherer Oxydation, und setzt $Fe_2O_3 + PO_5 + 8HO$ ab; da aber 1 M.-G. FeO nur $^1/_2$ M.-G. Oxyd giebt, so enthält, wenn dieses Eisen niedergeschlagen ist, die Flüssigkeit neben den 4 M.-G. Natron und Schwefelsäure noch immer $^1/_2$ M.-G. Phosphorsäure. Bis aber die freiwillige Fällung des Eisenphosphats vollständig erfolgt ist, können Jahre vergehen. Am besten ist es daher, diese Ausscheidung nicht weiter abzuwarten, sondern die Flüssigkeit mit Kalk zu sättigen und auf Glaubersalz zu benutzen.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete phosphorsaure Eisenoxyduloxyd ist ein schön lavendelblaues, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver. Wird es auch nur einer mässigen Wärme ausgesetzt, so verliert es sogleich seine blaue Farbe und nimmt eine grünlichgraue an; in stärkerer Hitze entweicht das Wasser, alles Oxydulsalz verwandelt sich in Oxydsalz und der Glührückstand ist graubraun. In Salzsäure löst es sich leicht mit grünlichgelber Farbe; in der Auflösung zeigt Kaliumeisenoxyd das Eisenoxydul durch einen blauen Niederschlag, und Kaliumschwefelcyanid das Oxyd durch eine blutrothe Färbung an. Wird die salzsaure Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss gefällt, so muss die überstehende Flüssigkeit farblos erscheinen; eine bläuliche Farbe würde auf Kupfer deuten. — Eigenthümlich verhält sich das Präparat gegen Ammoniakliquor. Schüttelt man es nämlich damit, so nimmt es allmählig eine braungraue Farbe, und die überstehende Flüssigkeit eine braungelbe Farbe an. Es geht dabei ohngefähr die Hälfte des Eisens, und zwar vorzugsweise als Oxyd, aber nur etwa der dritte Theil der Phosphorsäure in den löslichen Zustand über, die Auflösung enthält dreibasisches phosphorsaures Ammoniak. Ueberlässt man die Auflösung der freiwilligen Verdunstung, so verwandelt sich das dreibasische phosphorsaure Ammoniak in saures Salz, in Folge dessen das Eisenoxyd seine Löslichkeit verliert und sich gallertartig ausscheidet, wobei zugleich ein kleiner Rest dabei noch vorhandenen Eisenoxyduls zu Oxyd wird.

Ferrum oxydulatum sulphuricum.

(Vitriolum martis. Schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol.)

Formel: $FeO + SO_3 + HO + 6$ Aq.

Bereitung. In einem gläsernen Kolben oder, wenn man im Grossen arbeitet, in einem bleiernen Kessel mische man 6 Theile conc. Schwefelsäure mit 24 Theilen Wasser, trage 4 Th. reine Eisenfeil- oder Drehspähne hinein, lasse das Ganze unter zuweiligem Umrühren mit einem porcellanenen oder hölzernen Spatel 1 Tag lang stehen, setze dann das Gefäss aufs Feuer, erhitze so lange, als eine Entwicklung von Gas zu bemerken ist, filtrire hierauf, mische zu dem heissen Filtrate noch $^1/_4$ Theil conc. Schwefelsäure, und lasse 2 Tage hindurch an einem kühlen Orte stehen. Die nach dieser Zeit angeschossenen Krystalle befreie man von der überstehenden Lauge, breite sie auf Druckpapier aus, lasse sie, wenn es seyn kann, an der Sonne trocknen, und bewahre sie in einem verschlossenen gläsernen oder steinzeugenen Gefässe auf. Die Lauge liefert durch weiteres Verdunsten noch eine ansehnliche Menge Salz, und im Ganzen erhält man aus obigem Verhältnisse der Ingredienzien gegen 17 Theile Vitriol.

Mit grossem Vortheil kann man sich hier zum Auflösen statt der reinen Schwefelsäure, des Aetherrückstandes bedienen; da derselbe aber schwächer ist, als die conc. Schwefelsäure, so muss natürlich mehr davon genommen werden. Im Allgemeinen kann man 10 Theile Aetherrückstand gleich 6 Theilen conc. Schwefelsäure rechnen; immerhin ist aber dahin zu sehen, dass nach beendigter Gasentwicklung, d. h. nachdem alle Säure an das Eisen gebunden ist, noch eine Portion metallisches Eisen im Ueberschuss bleibt.

Vorgang. Concentrirte Schwefelsäure greift das Eisen in der Kälte nicht an, wird sie aber bis zu einem gewissen Grade mit Wasser vermischt, so vermag sie dasselbe nicht mehr in dem Grade, wie das schon mit ihr verbundene eine M.-G., zu binden und es beginnt sogleich eine lebhafte Einwirkung; der Sauerstoff trennt sich von einer Portion Wasser und tritt an das Eisen, das dadurch gebildete Eisenoxydul vereinigt sich mit der Schwefelsäure, und der Wasserstoff des Wassers entweicht als Gas.

1 M.-G. Fe, 1 M.-G. SO_3 und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $FeO + SO_3$ und 1 M.-G. H.

Um 350 Theile Eisen aufzulösen, bedarf man also, abgesehen von dem zur Verdünnung nothwendigen Wasser, 613 Theile einfaches Schwefelsäurehydrat. In obigem Verhältnisse, 6 Theile Säure und 4 Theile Eisen, haben wir einen Ueberschuss des letztern, dieser schadet aber nicht und hat den Vortheil, in dem Eisen etwa verstecktes Kupfer nicht mit in die Auflösung gelangen zu lassen. Das meiste Eisen löst sich schon in der Kälte auf, und nur zuletzt muss die Reaction durch Wärme unterstützt werden. Ausser dem überschüssigen Eisen (welches nach der Filtration der Lauge mit Wasser abgewaschen, schnell getrocknet und zu einer neuen Arbeit aufgehoben wird) bleibt auf dem Filter auch ein schwarzer kohliger Körper (wohl auch etwas Kieselerde) zurück. Selbst das beste Eisen enthält nämlich eine geringe Menge Kohlenstoff, welcher theils chemisch gebunden, theils mechanisch eingemengt ist; letzterer scheidet sich in schwarzen Flocken aus, der chemisch gebundene aber vereinigt sich im Momente seines Freiwerdens mit Wasserstoff, entweicht als höchstes Kohlenwasserstoffgas (Sumpfgas $= CH_2$) und ertheilt dadurch dem übrigen Wasserstoffgas den unangenehmen Geruch. Die Quantität des auftretenden Kohlenwasserstoffgases ist bedeutender, wenn man, statt reiner Schwefelsäure, den Aetherrückstand anwendet, denn dieser enthält eine kohlige Materie aufgelöst (und verdankt ihr seine bräunliche Farbe), welche gleichfalls ihren Kohlenstoff an den Wasserstoff abgiebt, wodurch zu gleicher Zeit eine vollständige Entfärbung der Säure bewirkt wird. Bei Anwesenheit von Spuren Phosphors und Schwefels im Eisen enthält das entweichende Gas auch Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff, und riecht dann noch widerlicher. Die klar filtrirte Solution wird desshalb vor dem Krystallisiren (noch warm) mit etwas Schwefelsäure vermischt, weil sie sich sonst leicht höher oxydirt; durch die freie Säure bekommt aber das Salz gleichsam eine in gewissem Grade schützende Decke.

Prüfung. Das reine schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt in bläulich-grünen, schief rhombischen Prismen, ist geruchlos, und besitzt einen anfangs salzigen, dann süsslich-zusammenziehenden Geschmack. Es erfordert bei gewöhnlicher Temperatur kaum 2 Theile Wasser zum Auflösen, in der Kochhitze noch weit weniger; die Auflösungen reagiren sauer. Weingeist nimmt nichts davon auf. An der Luft überziehen sich die Krystalle durch Verlust von 6 M.-G. Wasser mit einem weissen Pulver $= FeO$

$+ SO_3 + HO$, welches nach und nach durch Aufnahme von Sauerstoff gelb wird, noch einen Antheil Wasser verliert und nun $^2/_3$ schwefelsaures Eisenoxyd darstellt.

2 M.-G. $FeO + SO_3 + HO$ und 1 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $Fe_2O_3 + 2 SO_3 + HO = (Fe_2O_3 + SO_3) + (SO_3 + HO)$ und 1 M.-G. HO.

Löst man einen solchen theilweise oxydirten Vitriol im Wasser auf, so zersetzt sich das $^2/_3$ schwefelsaure Eisenoxyd in neutrales $= Fe_2O_3 + 3 SO_3$, welches gelöst bleibt, und in halbschwefelsaures $= 2 Fe_2O_3 + 3 SO_3 + 8 HO$, welches als ein gelbbraunes Pulver niederfällt.

3 M.-G. $Fe_2O_3 + 2 SO_3 + HO$ und 5 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $Fe_2O_3 + 3 SO_3$ u. 1 M.-G. $2 Fe_2O_3 + 3 SO_3 + 8 HO$.

Dasselbe gelbbraune Pulver von halbschwefelsaurem Eisenoxyd schlägt sich aus einer Auflösung von Eisenvitriol, welche an der Luft steht, nieder; die Solution bekommt zu gleicher Zeit eine gelbbraune Farbe und enthält Oxyd. Erhitzt man den Eisenvitriol, so schmilzt er in seinem Krystallwasser und hinterlässt ein weisses Pulver, welches bei weiterm Erhitzen an der Luft, durch Aufnahme von Sauerstoff, roth wird; glühet man dieses anhaltend, so entwickelt sich Schwefelsäure, Wasser, schweflige Säure und im Rückstande bleibt endlich ein dunkel-carmoisinrothes Pulver von reinem Eisenoxyd. Das Auftreten der schwefligen Säure wird dadurch veranlasst, dass in dem zur Röthe calcinirten Vitriol stets noch ein gewisser Antheil Oxydulsalz ist, dessen Säure sich vom Oxydul als solchem nicht, sondern nur auf die Weise trennen kann, dass sie Sauerstoff an das Oxydul abgiebt und dieses in Oxyd, sich selbst aber zur Hälfte in schweflige Säure verwandelt:

2 M.-G. $FeO + SO_3$ bilden:
1 M.-G. Fe_2O_3, 1 M.-G. SO_2 und 1 M.-G. SO_3.

Einen Gehalt von Oxydsalz im Eisenvitriol erkennt man schon an der gras- bis gelbgrünen Farbe der Krystalle, auf chemischem Wege mittelst Schwefelcyankalium (s. Ferrum chloratum); Kupferoxyd durch Ammoniak (ebend.). Der käufliche, aus Schwefelkies bereitete Vitriol ist gewöhnlich noch mit Zinkoxyd und Magnesia verunreinigt. Das Zinkoxyd findet man, wenn man den Vitriol mit etwas Salpetersäure erhitzt, Aetzkalilauge im Ueberschuss hinzufügt, abermals kurze Zeit erhitzt, filtrirt und zum Filtrate Schwefelammonium tröpfelt. Ist Zink zugegen, so muss

jetzt ein weisser in Essigsäure unlöslicher Niederschlag entstehen. Das Aetzkali schlägt nämlich das Eisenoxyd, Kupferoxyd (und die Magnesia) vollständig nieder, löst aber das anfangs auch mit niedergefallene Zinkoxyd wieder auf; letzteres wird aus der kalinischen Lösung durch Schwefelammonium als Schwefelzink präcipitirt. Sollte der durch das Schwefelammonium entstandene Präcipitat durch Essigsäure zum Theil oder vollständig verschwinden, so wäre auch Thonerde zugegen, in welchem Falle die essigsaure Auflösung durch überschüssiges Ammoniak getrübt werden würde. Die oben erwähnte Behandlung des Vitriols mit Salpetersäure hat, wie man leicht einsieht, zum Zwecke, das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln, weil nur das letztere vom Kali vollständig ausgefällt wird. Um die Magnesia nachzuweisen, präcipitire man aus der Auflösung des Vitriols alle Metalle (und die etwa vorhandene Thonerde) durch Schwefelammonium, und setze zu dem Filtrate phosphorsaures Natron (s. Ammon. chloratum); sollte indessen in demselben Filtrate auch durch oxalsaures Ammoniak eine Trübung erfolgen, so wäre Kalk zugegen, und dieser müsste dann, vor dem Zusatze des phosphorsauren Natrons, erst durch das genannte Reagens entfernt werden.

Ferrum sulphuratum.

(Schwefeleisen.)

Formel: FeS.

Bereitung. 6 Theile Eisenfeilspähne und 4 Theile gepulverten Schwefel schichte man in einem Graphittiegel, welcher nur zu $^2/_3$ davon angefüllt werden darf, in etwa $^1/_3$ Zoll hohen Lagen fest und so auf einander, dass zu unterst eine Lage Schwefel, dann eine Lage Eisen und abwechselnd so fort, zu oberst aber wieder eine Lage Schwefel kommt, bedecke den Tiegel mit einem Ziegelstein, befestige denselben mit Draht, und verstreiche die Fugen, bis auf eine kleine Oeffnung, mit Lehm. Nachdem das Lutum getrocknet ist, setze man den Tiegel auf einen Ziegelstein in einen gut ziehenden Windofen, gebe im Anfange ganz gelindes Kohlenfeuer, verstärke dasselbe aber, wenn kein Schwefel mehr aus der Oeffnung des Tiegels heraus brennt, bis zum Glühen, und erhalte den Tiegel wenigstens $^1/_2$ Stunde

lang in dieser Temperatur. Nach vollständigem Erkalten des Tiegels nehme man den Inhalt heraus, zerreibe und bewahre ihn in einem verschlossenen Gefässe an einem trocknen Orte auf. Die Ausbeute beträgt gegen 9 Theile.

Das Schwefeleisen wird zuweilen auch auf die Weise bereitet, dass man 6 Theile Eisenfeile und $3^1/_2$ Theile Schwefel mit Wasser zum Brei anrührt, und denselben unter beständigem Umrühren zur Trockne abdampft. Dieses Präparat sieht schwarz aus, und entwickelt mit Säuren eine reichliche Menge Gas; letzteres ist aber grösstentheils reines Wasserstoffgas, denn durch das angegebene Verfahren wird ein jedes Eisentheilchen nur mit einer dünnen Kruste von Schwefeleisen umgeben, der Kern dagegen bleibt metallisches Eisen.

Vorgang. Eisen und Schwefel vereinigen sich in der Glühhitze direkt zu einfachem Schwefeleisen und der etwa überschüssig zugesetzte Schwefel entweicht, entzündet sich aber in Berührung mit dem Sauerstoffe der Luft, und verbrennt zu schwefliger Säure $= SO_2$.

1 M.-G. Fe und 1 M.-G. S bilden:

1 M.-G. FeS.

350 Theile Eisen erfordern also eigentlich nur 200 Theile Schwefel. Man bedarf aber eines Ueberschusses von Schwefel, weil, noch ehe die Vereinigung beider vollständig erfolgt ist, ein Theil desselben in Folge der Hitze entweicht. Die Erfahrung hat gelehrt, dass, wenn man Eisen und Schwefel mit einander mengt, kein so gutes Präparat erzielt wird, als wenn man beide in dünnen Lagen auf einander schichtet; die gegenseitige Durchdringung scheint also in letzterm Falle vollständiger zu erfolgen. Nach dem Glühen darf der Tiegel ja nicht früher, als bis er völlig erkaltet ist, geöffnet werden, weil die Masse sonst begierig den Sauerstoff der Luft anzieht und sich, wenigstens theilweise, in schwefelsaures Eisenoxydul umwandelt.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete Schwefeleisen ist eine zusammengesinterte, blasige, schwere, dunkelgraue, theilweise metallglänzende Masse, ohne Geruch und Geschmack. In einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt, erleidet es keine Veränderung; an der Luft hingegen, besonders an feuchter, oxydirt es sich, und schmeckt dann tintenartig. In verdünnter Schwefelsäure (oder auch Salzsäure) muss es sich, unter starker Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, nach und nach

ziemlich vollständig auflösen*) (eine vollständige Lösung kann schon wegen des Kohlenstoffgehalts des Eisens nicht erfolgen), und das Gas muss von einer Auflösung des essigsauren Bleies vollständig absorbirt werden; entweicht dagegen das Gas zum Theil, so enthält es freies Wasserstoffgas.

Formylum chloratum.

(Formylchlorid, Chloroform.)

Formel: C_2HCl_3.

Bereitung. In eine kupferne oder eiserne Destillirblase, welche von den darin zu behandelnden Materialien kaum zur Hälfte angefüllt wird, bringe man 50 Theile Chlorkalk, 100 Theile Wasser und 3 Theile Alkohol von 90%, rühre alles gut durch einander, setze den Helm auf, verklebe die Fugen an der Blase und dem durch ein mit kaltem Wasser gefülltes Fass gehenden Kühlrohre mit auf Papierstreifen gestrichenem Mehlkleister, füge an die Abflussröhre des Kühlrohrs eine geräumige gläserne Vorlage, jedoch nicht luftdicht an, und erhitze die Blase mittelst Kohlenfeuer. Sobald die ersten Portionen Flüssigkeit überzugehen anfangen, ziehe man sogleich alle Kohlen aus dem Ofen, kühle nöthigenfalls (wenn nämlich die Destillation zu stürmisch fortschreitet) noch den Helm mit nassen Tüchern ab, feuere erst wieder unter, wenn aus dem Kühlrohre kein fortlaufender Strahl mehr abrinnt und entferne die Vorlage, sobald ihr Inhalt etwa 8 Theile beträgt. Das Destillat schüttle man, im Falle das blaue Lackmuspapier davon verändert (geröthet oder gebleicht) werden sollte (was aber in der Regel nicht stattfindet), mit kleinen Portionen Kalkhydrat, giesse es in einen hohen schmalen Cylinder, nehme, nachdem sich zwei klare Schichten gebildet haben, die obere mit Hülfe eines Hebers oder einer Pipette ab, giesse die untere auf ihr halbes Gewicht gepulvertes wasserfreies Chlorcalcium, welches sich in einer Retorte befindet, destillire bei gelinder Wärme bis zur Trockne und hebe dieses Destillat in einem gut verschlossenen Glase an einem kühlen Orte auf. Die Ausbeute beträgt 2 bis $2\frac{1}{2}$ Theile.

Vorgang. Der Chlorkalk bildet ein Gemenge von etwa 50 Prc.

*) S. Acid. hydrothionicum.

Kalkhydrat $= CaO + HO$, 22 Prc. Chlorcalcium $= CaCl$ und 28 Prc. unterchlorigsaurem Kalk $= CaO + ClO$, welches Verhältniss 4 M.-G. Kalkhydrat, 1 M.-G. Chlorcalcium mit 1 M.-G. unterchlorigsaurem Kalk entspricht. Doch ist diess Verhältniss in der käuflichen Waare keineswegs immer dasselbe, was theils in der ursprünglich schlechtern Beschaffenheit, theils in dem Alter und in der Aufbewahrung derselben in nicht verschlossenen Gefässen liegt. Die Bleichkraft oder, was dasselbe ist, der Werth des Chlorkalks liegt in seinem Gehalte an unterchlorigsaurem Kalk; je grösser also dieser, um so grösser die Bleichkraft. Da sich bei der Bereitung des Chlorkalks stets gleiche M.-G. Chlorcalcium und unterchlorigsaurer Kalk erzeugen,

2 M.-G. CaO und 2 M.-G. Cl bilden:

1 M.-G. $CaCl$ und 1 M.-G. $CaO + ClO$,

so muss jeder Chlorkalk, seine Bleichkraft sei welche sie wolle, im frischen Zustande diess Verhältniss der beiden Chlorverbindungen besitzen. Wenn aber seine ursprüngliche Bleichkraft durch längeres Liegen bei Luftzutritt vermindert ist, so hat sich in demselben Grade sein Gehalt an Chlorcalcium auf Kosten des unterchlorigsauren Kalks vermehrt, er wird um so empfänglicher für die Feuchtigkeit der Luft und geht endlich in eine schmierige Masse über. Diese Andeutungen mögen genügen, die chemische Constitution des Chlorkalks anschaulich zu machen und die Nothwendigkeit, denselben nur im möglichst kräftigen Zustande bei der Darstellung des in Rede stehenden Präparats anzuwenden, zu zeigen. Ich gehe nun zu seiner Wirkung auf den Alkohol über.

Der wasserfreie Alkohol besteht aus $C_4H_6O_2$. Kommt derselbe mit Chlorkalk und der zur Beförderung des Processes nöthigen Menge Wasser zusammen, so übt der Chlorkalk seine Einwirkung nur vermöge seines unterchlorigsauren Kalks aus; sein Chlorcalcium bleibt dabei ganz indifferent und das Kalkhydrat betheiligt sich bei einem neuen, durch überschüssigen Chlorkalk aus dem Alkohol in zweiter Instanz erzeugten Produkte nur insofern, als es einen Antheil davon sättigt. — Die Erfahrung lehrt, dass man in dem Chloroform $= C_2HCl_3$ nur den vierten Theil des Kohlenstoffs, welcher in dem Alkohol enthalten ist, wieder erhält; aus den andern drei Viertheilen Kohlenstoff des Alkohols entsteht Ameisensäure $= C_2HO_3$, und da das Chloroform und die Ameisensäure ein und dasselbe Radikal (C_2H) haben,

so liefern 2 M.-G. Alkohol: 1 M.-G. Chloroform und 3 M.-G. Ameisensäure. Aus dem Alkohol scheiden dabei 8 M.-G. Wasserstoff, dafür treten 3 M.-G. Chlor und 5 M.-G. Sauerstoff hinzu, um Chloroform und Ameisensäure zu bilden. Das Chlor und diesen, sowie den zur Oxydation jenes Wasserstoffs nöthigen Sauerstoff liefert der unterchlorigsaure Kalk, welcher nun auch zugleich den Kalk zur Sättigung der Ameisensäure darbietet. 3 M.-G. unterchlorigsaurer Kalk enthalten nämlich 3 M.-G. Katk, 3 M.-G. Chlor und 3 M.-G. Sauerstoff, und die übrigen noch nöthigen 10 M.-G. Sauerstoff werden von andern 5 M.-G. unterchlorigsaurem Kalk abgegeben, welche sich dabei in Chlorcalcium verwandeln. Der ganze Process lässt sich in folgendem Schema übersehen:

2 M.-G. $C_4H_6O_2$ und 8 M.-G. $CaO + ClO$ bilden:
1 M.-G. C_2HCl_3, 3 M.-G. $CaO + C_2HO_3$, 5 M.-G. $CaCl$
und 8 M.-G. HO.

1150 Theile wasserfreier oder 1280 Theile 90procentiger Alkohol erfordern daher 7944 Theile reinen unterchlorigsauren Kalk oder 28371 Theile Chlorkalk von der oben angegebenen Zusammensetzung, und liefern 1492 Theile Chloroform, oder 1 Theil 90procentigen Alkohols erfordert wenigstens 22 Theile Chlorkalk, und liefert reichlich 1 Theil Chloroform. Eigens angestellte Versuche zeigten aber, dass, wenn auf 22 Theile Chlorkalk nur 1 Theil Alkohol genommen wird, ein nicht unbedeutender Theil Chlorkalk für die Bildung des Chloroforms verloren geht, weil sich durch die Einwirkung der Hitze eine Portion Alkohol als solcher verflüchtigt. Daher sind oben auf 50 Theile Chlorkalk 3 Theile Alkohol vorgeschrieben. — Enthält die Mischung einen Ueberschuss von unterchlorigsaurem Kalk, so wirkt derselbe zerlegend auf den bereits gebildeten ameisensauren Kalk, indem Chlorcalcium, kohlensaurer Kalk, freie Kohlensäure und Wasser auftreten:

1 M.-G. $CaO + C_2HO_3$ und 1 M.-G. $CaO + ClO$ bilden:
1 M.-G. $CaCl$, 1 M.-G. $CaO + CO_2$, 1 M.-G. CO_2 und
1 M.-G. HO.

Die freie CO_2 tritt an einen Theil des in der Mischung frei vorhandenen Kalks.

Jetzt noch einige Bemerkungen über die Operation selbst. Sobald das Gemenge auf etwa 80° C. erhitzt ist, tritt eine sehr heftige Reaction ein, die Masse blähet sich bedeutend auf und

würde unfehlbar übersteigen, wenn die Blase mehr als zur Hälfte angefüllt worden wäre. Aber auch dann ist die Gefahr des Uebersteigens noch nicht ganz beseitigt, man muss daher sogleich das Feuer herausziehen und nöthigenfalls auch den Helm abkühlen; erst wenn die Masse sich wieder gesenkt hat, was man daran erkennt, dass die Destillation langsamer als zu Anfang fortschreitet, darf man wieder unterfeuern, um den Rest des Chloroforms überzuziehen. Wenn etwa das zweieinhalbfache Volum des angewandten Alkohols überdestillirt ist, befindet sich alles Chloroform in der Vorlage, und was dann noch aus dem Kühlrohre fliesst, besitzt einen faden wässerigen Geschmack. Das Destillat besteht aus 2 Schichten, deren untere das Chloroform ist und deren obere aus Wasser, in welchem sich eine sehr geringe Menge Chloroform und der überschüssige Alkohol aufgelöst befindet, besteht. Bereitet man das Chloroform öfter, so giesse man diese wässrige Schicht nicht weg, sondern setze sie bei der nächsten Bereitung der Mischung hinzu, indem man dann statt 3 Theilen Alkohol nur $2^1/_2$ Theile nimmt. Um dem Chloroform die noch anhängenden Antheile Wasser zu entziehen, wird es über salzsauren Kalk rectificirt.

Die in der Destillirblase rückständige Kalkmasse kann, wie die von der Bereitung des Aetzammoniaks, auf salzsauren Kalk benutzt werden.

Prüfung. Das reine Chloroform ist eine wasserhelle, ölartige Flüssigkeit von ätherischem, angenehmem, an Reinettenäpfel erinnerndem Geruche und ätherischem, zuckerigem Geschmack, hat ein spec. Gew. von 1,49, siedet bei 61° C., verflüchtigt sich daher schon bei gelinder Wärme vollständig, reagirt neutral, entzündet sich nicht bei Annäherung eines brennenden Körpers und brennt nur in einer Lichtflamme, deren Saum dadurch grün gefärbt wird. Wasser löst dasselbe nur in sehr geringer Menge auf, nimmt aber Geruch und Geschmack davon an; mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältniss klar, und diese Mischungen lassen sich leicht entzünden. Mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber erleidet es keine Trübung. Concentrirte Schwefelsäure sinkt darin unter, ohne es zu färben oder sonst zu verändern; gegentheils sinkt das Chloroform in einer Mischung von gleichen Theilen conc. Schwefelsäure und Wasser unter. Auch Kalium und Kalihydrat äussern keine Wirkung darauf. Durch

geistige Kalilösung zersetzt es sich in der Kälte langsam, in der Hitze schneller in ameisensaures Kali und Chlorkalium.

1 M.-G. C_2HCl_3 und 4 M.-G. KO bilden:

1 M.-G. KO + C_2HO_3 und 3 M.-G. KCl.

Aus den angeführten Eigenschaften lässt sich die Reinheit des Chloroforms leicht beurtheilen. Vor allem muss bei seiner Prüfung auf das spec. Gewicht Rücksicht genommen werden; beträgt es weniger als 1,49, so ist auf beigemischte leichtere Flüssigkeiten (Alkohol, Aether, Aldehyd) zu schliessen, in welchem Falle das Chloroform sich an einer Lichtflamme entzünden lässt, auch das Volum desselben durch Schütteln mit dem doppelten Volum reinen Wassers sich merklich vermindert. Wird das Lackmuspapier geröthet, so deutet diess freie Salzsäure an, und salpetersaures Silber erzeugt dann eine weisse, in Wasser unlösliche Trübung von Chlorsilber; wird das Lackmuspapier gebleicht, so ist freies Chlor zugegen und salpetersaures Silber schlägt dann ebenfalls Chlorsilber nieder. Reagirt das Chloroform sauer und entsteht durch salpetersaures Silber keine, oder eine in viel Wasser lösliche, weisse Trübung, so war das Präparat mit Aldehyd verfälscht, welcher durch Berührung mit der Luft in Essigsäure übergegangen war.

Formylum jodatum.

(Formyljodid, Jodoform.)

Formel: C_2HJ_3.

Bereitung. 2 Theile kohlensaures Kali, 2 Theile Jod, 1 Theil Weingeist von 90% und 5 Theile Wasser bringe man in eine Retorte, lege dieselbe in das Wasserbad und erhitze sie nach angefügter Vorlage so lange, bis ihr flüssiger Inhalt vollkommen farblos geworden ist. Man kann sich auch des Sandbades bedienen, nur muss man dann Acht geben, dass die Erhitzung nicht weiter geht, als erfordert wird, um die Masse in gelindester Gasentwicklung zu erhalten. Die Vorlage wird während der Operation gut abgekühlt. Nachdem die Retorte vollständig erkaltet ist, giesse man ihren Inhalt in die Vorlage, spüle sie noch mit etwas reinem Wasser nach, leere hierauf die Vorlage in ein Cylinderglas aus, lasse absetzen, sammle die gelbe

schuppige Masse auf einem Filter, wasche sie mit Wasser vollständig aus und trockne sie durch Pressen zwischen mehrmals erneuertem Druckpapier. — Die Ausbeute beträgt gegen 17% oder $^1/_6$ vom Gewichte des in Arbeit genommenen Jods.

Vorgang. Der bei der wechselseitigen Einwirkung von (in Wasser gelöstem) kohlensaurem Kali, Jod und Weingeist stattfindende Process ist sehr verwickelt, denn es laufen mehrere, an und für sich schon nicht einfache Processe neben einander her, wesshalb ich glaube, dieselben gesondert betrachten zu müssen, um eine deutliche Vorstellung davon zu verschaffen und dadurch eine genügende Aufklärung über die gegen die Quantität des verbrauchten Jods so geringe Ausbeute an Jodoform zu geben. Wir haben nämlich hier zu berücksichtigen: 1) die Wechselwirkung von kohlensaurem Kali und Jod, 2) die von Jod und Weingeist, und 3) die von kohlensaurem Kali, Jod und Weingeist.

1) Kohlensaures Kali und Jod. Jod löst sich in einer wässrigen Solution von kohlensaurem Kali in sehr beträchtlicher Menge auf, man pflegt aber anzunehmen, dass dabei entweder gar keine oder nur eine sehr geringe chemische Action stattfinde. Diese Annahme ist indessen, wie ich mich überzeugt habe, eine ganz irrige; es bilden sich hier (unter Entwicklung von Kohlensäure) ebenso Jodkalium und jodsaures Kali, wie wenn anstatt des kohlensauren Kali reines Kali genommen wird.

6 M.-G. $KO + CO_2$ und 6 M.-G. J bilden:

5 M.-G. KJ, 1 M.-G. $KO + JO_5$ und 6 M.-G. CO_2.

Nur erfolgt die völlige Umwandlung des Jods in die beiden genannten Salze weit langsamer, als bei Anwendung des reinen Kalis, wo die totale Umwandlung momentan eintritt.*)

*) Meine hierüber angestellten Versuche sind folgende: 10 Gr. kohlensaures Kali, 20 Gr. Jod und 30 Gr. Wasser waren nach zweistündiger warmer Digestion noch nicht entfärbt, die Flüssigkeit setzte aber in der Kälte einzelne Körnchen jodsauren Kalis ab. Zur Trockne verdunstet, mit Kohle geglühet, und wieder in Wasser gelöst, erhielt ich eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die beim Uebersättigen mit Essigsäure nur wenige Gasblasen entband und durch Fällen mit salpetersaurem Silber 27,30 Gr. Jodsilber lieferte, welche 14,747 Gr. Jod und 8,046 Gr. kohlens. Kali entsprechen. Folglich waren von obigen 10 Gr. kohlens. Kali über 8 Gr. oder $^4/_5$ in Jodkalium und jodsaures Kali verwandelt worden. Als auf 20 Gr. Jod 20 Gr. kohlens. Kali genommen wurden, erfolgte die Entfärbung der Flüssigkeit nach dreistündiger Digestion; von dem Jod war nur wenig verflüchtigt, denn ich erhielt auf die oben angegebene Weise 36,28 Gr. Jodsilber = 19,60 Gr. Jod.

2) Jod und Weingeist. Man weiss, dass sich in der Jodtinctur durch längeres Stehen Jodwasserstoffsäure, Jodäther und wahrscheinlich auch andere Produkte bilden. Diese Zersetzung tritt in höherer Temperatur weit schneller und entschiedener ein, und die entstandene Jodwasserstoffsäure wirkt nun, wenn noch kohlensaures Kali zugegen ist, auf dieses, Jodkalium bildend, ein.

3) Kohlensaures Kali, Jod und Weingeist. Erst beim Zusammentreffen dieser drei entsteht das Jodoform. Sieht man von den beiden vorigen Processen, welche wie gesagt die Bildung des Jodoforms begleiten, ab, so erfolgt die letztere dadurch, dass von 5 M.-G. Kali der Sauerstoff an 1 M.-G. Alkohol $= C_4H_6O_2$ tritt, wodurch 1 M.-G. Ameisensäure $= C_2HO_3$, welche an ein weiteres M.-G. Kali geht, und 4 M.-G. Wasser entstehen, während mit jenen 5 M.-G. Kalium 5 M.-G. Jod Jodkalium, und mit den vom Alkohol übrig gebliebenen C_2H, 3 M.-G. Jod Jodoform liefern. Die Kohlensäure des kohlensauren Kalis entweicht.

6 M.-G. $KO + CO_2$, 8 M.-G. J und 1 M.-G. $C_4H_6O_2$ bilden:
1 M.-G. $KO + C_2HO_3$, 5 M.-G. KJ, 1 M.-G. C_2HJ_3, 4 M.-G.
HO und 6 M.-G. CO_2.

Hiernach wären auf 12688 Theile Jod schon 5190 Theile kohlens. Kali und 575 Theile wasserfreier oder 640 Theile 90-procentiger Weingeist ausreichend, und die Ausbeute an Jodoform würde wenigstens 38 Proc. vom Gewichte des angewandten Jods betragen, wenn die Reaction in dieser Reinheit vor sich ginge. Man muss aber auch den andern Processen Rechnung tragen, und den Weingeist noch desshalb in grösserer Menge anwenden, weil sich während der Digestion ein Antheil unzersetzt verflüchtigt. Der bedeutende Ueberschuss von kohlensaurem Kali übt keinen zersetzenden oder sonst nachtheiligen Einfluss auf das Jodoform aus, scheint vielmehr seine Bildung noch zu begünstigen. Die Operation darf nicht in einem offnen Kolben vorgenommen werden, denn, noch ehe alles Jodoform gebildet ist, verflüchtigt sich schon ein Theil, setzt sich im Halse an oder geht noch weiter und sammelt sich mit etwas Flüssigkeit in der Vorlage. Das Auswaschen des Jodoforms darf man nicht zu früh unterbrechen, widrigenfalls ihm jodsaures Kali beigemengt bleibt. Wegen der grossen Flüchtigkeit des Jodoforms trocknet man es am besten auf die angegebene Weise.

Die vom Jodoform abfiltrirte Flüssigkeit, welche, ausser Spuren von Jodoform, alles übrige Jod als jodsaures Kali und

Jodkalium, ferner ameisensaures Kali und kohlensaures Kali enthält, wird auf Jodkalium benutzt. Zu diesem Behufe verdunstet man sie zur Trockne, reibt die Salzmasse mit $^1/_8$ ihres Gewichts gepulverter Holzkohle zusammen (s. Kalium jodatum), glüht sie kurze Zeit in einem eisernen Tiegel, digerirt mit Alkohol, filtrirt vom kohlensauren Kali ab und verdunstet die geistige Solution zum Krystallisiren. Man verliert also im Grunde nichts von dem kostbaren Jod, denn was man nicht als Jodoform, das erhält man als Jodkalium wieder.

Prüfung. Das Jodoform bildet citronengelbe, perlglänzende, unter Vergrösserung als mehr oder weniger sechsseitige Tafeln erscheinende Schüppchen, fühlt sich zart an, riecht gewürzhaft, dem Safran ähnlich oder vielmehr gleichzeitig wie Chloroform und Jod, schmeckt ähnlich, hinterher unangenehm jodartig, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Grade, bei 100° schnell und ohne Zersetzung (lässt sich daher mit Wasser leicht überdestilliren), schmilzt bei 115—120° zu einem braunen Liquidum, aber unter theilweiser Zersetzung in Joddampf, Jodwasserstoffgas und zurückbleibende Kohle, welche bei Zutritt der Luft spurlos verbrennt. Wasser nimmt durch Schütteln mit Jodoform dessen Geruch und Geschmack in sehr geringem Grade an, löst aber nur $^1/_{13000}$ davon auf, dagegen löst sich ein Theil Jodoform in 80 Theilen kaltem und in 12 Th. kochendem Alkohol von 80%, in 20 Theilen kaltem und ebenfalls leichter in kochendem Aether; die geistige Lösung ist stroh- bis schwefelgelb, die ätherische goldgelb, beide Lösungen reagiren neutral und schmecken süsslich ätherisch, brennend, hinterher anhaltend jodartig. Wässrige Kalilösung greift das Jodoform auch in der Wärme nicht an, geistige Kalilösung zersetzt es schnell unter Bildung von ameisensaurem Kali und Jodkalium.

1 M.-G. C_2HJ_3 und 4 M.-G. KO bilden:

1 M.-G. $KO + C_2HO_3$ und 3 M.-G. KJ.

Hydrargyrum purum.

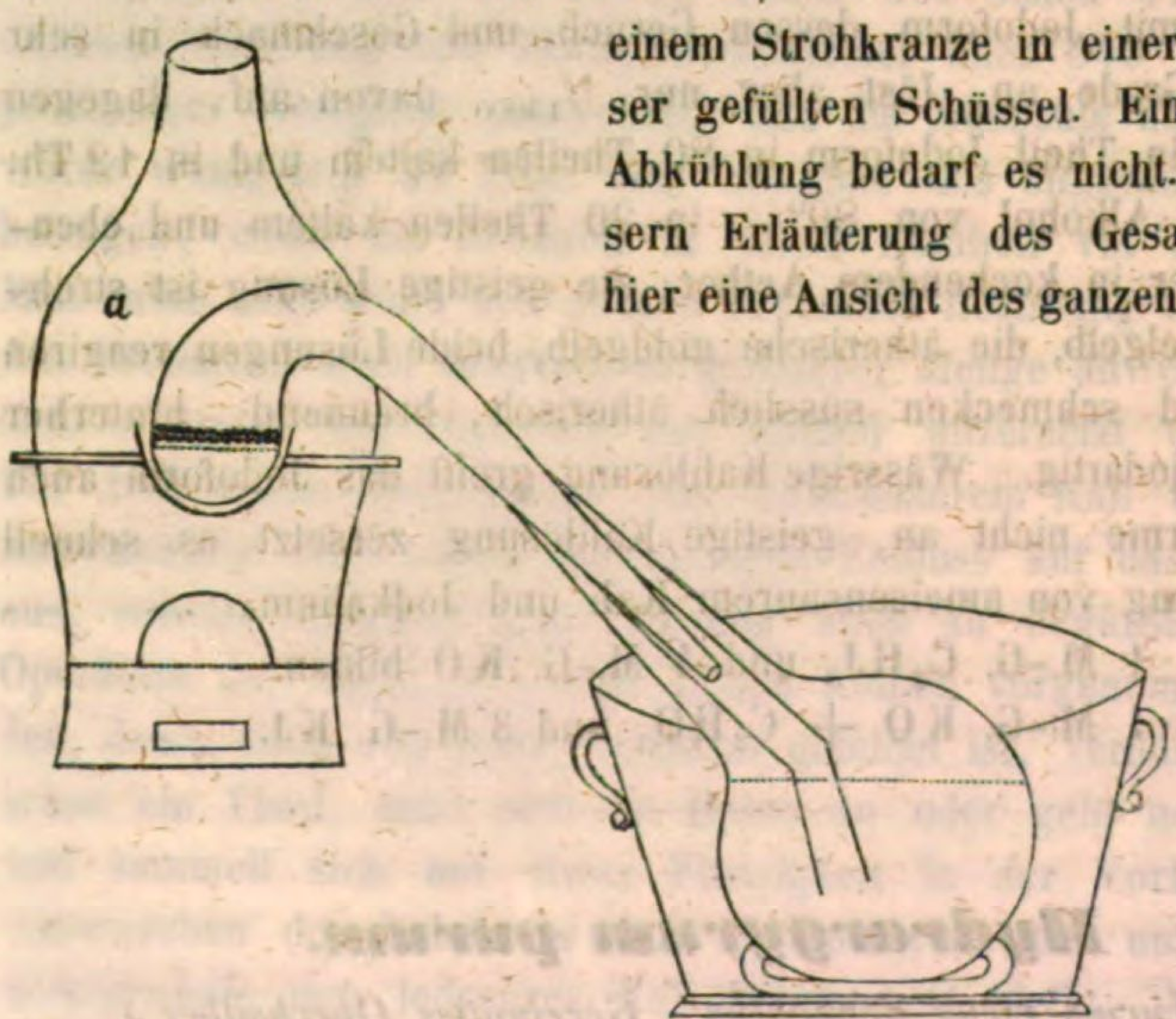
(Mercurius vivus depuratus. Gereinigtes Quecksilber.)

Formel: Hg.

Reinigung. Unter den in Vorschlag gebrachten Reinigungsmethoden des Quecksilbers bleibt die Destillation noch immer die

kürzeste und beste. Hat die Reinigung indessen keine Eile, so kann man sich fast in allen Fällen auch mit Vortheil der conc. Schwefelsäure bedienen.

a) *Durch Destillation.* In eine kleine untubulirte Retorte von starkem Glase, welche nur zur Hälfte von den darin zu behandelnden Materialien angefüllt werden darf, gebe man 12 Theile käufliches Quecksilber, schütte darauf 1 Theil reine Eisenfeilspäne, lege die Retorte in eine tiefe eiserne, gut anschliessende Schale, fülle den etwaigen Zwischenraum zwischen Retorte und Schale mit Sand aus, und stelle die Schale auf einen eisernen, einige Zoll hoch über dem Roste eines gut ziehenden Ofens befindlichen Ring. Den möglichst stark nach unten geneigten Hals verlängere man um 6—8 Zoll durch einen Cylinder von Schreibpapier, welcher jedoch nicht überall luftdicht an dem Ende des Retortenhalses anschliessen darf, sondern wenigstens an einer Stelle (zur Seite) einen kleinen leeren Raum zwischen Glas und Papier darbieten muss. Nun lege man einen bis fast an den Hals mit Wasser gefüllten Kolben von starkem Glase ohne Lutum dergestalt vor, dass der Papier-Cylinder etwa zur Hälfte unter das Wasser taucht; der Kolben selbst ruht auf einem Strohkranze in einer mit Wasser gefüllten Schüssel. Einer weitern Abkühlung bedarf es nicht. Zur bessern Erläuterung des Gesagten folgt hier eine Ansicht des ganzen Apparates.



Nachdem alles soweit vorgerichtet ist, gebe man im Anfange gelindes Kohlenfeuer, verstärke dasselbe nach und nach, und vermehre den Zug und die Hitze noch durch Aufsetzen einer

Kuppel von Thon oder Eisenblech (a) auf den Ofen. Das Quecksilber kommt bald ins Kochen und verflüchtigt sich unter gelindem Wallen; die Dämpfe verdichten sich in dem obern Theile des Retortenhalses zu Kügelchen, welche herunter rollen und sich unter dem Wasser der Vorlage ansammeln. Wenn in dem Retortenhalse keine Kügelchen mehr erscheinen, lässt man das Feuer ausgehen. Nach dem Erkalten giesse man das Wasser von dem Quecksilber ab, nehme die auf letzterm gewöhnlich befindliche dünne Haut von Eisenoxyd und Quecksilberoxyd durch Schütteln mit etwas Salzsäure hinweg, wasche mehrere Male mit reinem Wasser, verflüchtige das anhängende Wasser durch gelindes Erwärmen, lasse endlich das Quecksilber, zur Entfernung anhängender Papierfasern und anderer Schmutztheile, durch eine spitze Düte von Schreibpapier, welche unten in ein feines Loch von der Dicke einer Stecknadel ausgeht, laufen, und bewahre es in einem verschlossenen Gefässe auf.

Der sichern und leichtern Destillation wegen nehme man nie mehr als 3 Pfunde Quecksilber auf einmal in die Retorte. Sollen grössere Quantitäten auf diese Weise gereinigt werden, so giesse man die zweite Portion Metall auf das von der ersten Destillation rückständige Eisen, und verfahre wie zuvor. Ebenso die dritte u. s. w. Portion.

b) *Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure.* Man schütte das Quecksilber in eine recht flache porcellanene Schale, damit dasselbe eine möglichst grosse Oberfläche darbietet, giesse darauf ohngefähr ein gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure, und lasse das Ganze unter öfterm Umrühren mit einem gläsernen Stabe 1 Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Sollte sich nach dieser Zeit die Schwefelsäure nicht getrübt haben, auch kein Geruch nach schwefliger Säure zu bemerken seyn, so giesse man die Säure ab, wasche das Metall wiederholt mit Wasser, trockne und filtrire es, wie unter a) angegeben worden, durch eine Papierdüte. Zeigt dagegen die Säure ein trübes Ansehen, so nehme man etwa ein Loth Quecksilber heraus, wasche es ab und behandle es mit einer neuen Portion Säure mehrere Tage hindurch. Bleibt dieselbe klar und bemerkt man keinen Geruch nach schwefliger Säure, so beweist diess, dass das Metall schon durch die erste Operation völlig gereinigt worden war; es wird dann gewaschen u. s. w. Wenn aber in der Probe noch eine Einwirkung der Säure auf das Me-

tall wahrzunehmen ist, so lasse man das übrige Metall abermals 1 Woche lang mit der darüberstehenden Säure in Berührung, nehme dann eine zweite Probe heraus, und verfahre wie das erste Mal. —

Es giebt noch 2 andere Reinigungsmethoden des Quecksilbers, die ich aber nicht empfehlen kann. Die erste derselben, Schütteln mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid, beruht auf theoretischen Voraussetzungen, denen die Praxis nicht entspricht. Das Quecksilberchlorid soll nämlich sein Chlor an die fremden Metalle abgeben und sie dadurch auflöslich machen, während es selbst zu Metall würde. Allein diess ist nicht der Fall, sondern das Quecksilberchlorid nimmt Quecksilber auf, bildet Calomel, und nach längerm Schütteln ist alles Quecksilber in ein graues Pulver verwandelt. — Die zweite Methode, Schütteln mit verdünnter Salpetersäure oder salpetersaurem Quecksilberoxyd, erwies sich in sofern unvollkommen, weil die fremden Metalle nur dann gänzlich entfernt werden können, wenn auch ein Theil des Quecksilbers selbst aufgelöst bleibt, d. h. wenn man einen bedeutenden Ueberschuss des Reinigungsmittels anwendet.

Vorgang. a) Bei der Destillation des Quecksilbers bleiben alle fremden Metalle im Rückstande. Wegen des grossen Drucks, welchen das Quecksilber auf die Wände des Glases ausübt, muss dieses nicht zu dünn gewählt werden. Die auf das Quecksilber geschüttete Eisenfeile hat zum Zweck, das Spritzen des erstern während des Kochens zu verhüten. Der Papiercylinder, welcher die Kügelchen unmittelbar ins Wasser führt, darf desshalb nicht ganz luftdicht an den Retortenhals schliessen, weil sonst bei der geringsten Abkühlung der Retorte das kalte Wasser der Vorlage, wegen des einseitigen Drucks der Luft, in den Retortenhals getrieben wird und ein Springen des heissen Glases verursacht. Die dünne Haut von Quecksilberoxyd und Eisenoxyd bildet sich, ersteres dadurch, dass ein kleiner Theil Quecksilberdampf sich mit dem Sauerstoff der im Apparate befindlichen Luft verbindet und den sogenannten Mercurius praecipitatus per se erzeugt, letzteres dadurch, dass etwas Eisenfeile mit übergerissen und, von Luft und Wasser umgeben, gleichfalls oxydirt wird. Bei dem Filtriren durch Papier bleiben die Schmutztheile am Papiere hängen.

b) Das reine Quecksilber wird von concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Mindesten ange-

griffen, alle Metalle hingegen, welche zur Verfälschung desselben dienen, als Blei, Zinn, Zink, Antimon, werden oxydirt und in schwefelsaure Salze verwandelt, und ertheilen der überschüssigen Säure ein trübes Ansehen. Die Oxydation dieser Metalle geschieht auf Kosten eines Theils Schwefelsäure, welche dadurch zu schwefliger Säure reducirt wird und als solche entweicht. Vom Blei sollte man auf den ersten Blick eine derartige Veränderung nicht erwarten, weil es, allein mit conc. Schwefelsäure übergossen, nicht angegriffen wird; indessen kommen hier zwei der Oxydation dieses Metalls günstige Umstände in Betracht. Erstens befindet sich das mit Quecksilber amalgamirte Blei in einem hohen Grade von Vertheilung, und zweitens wird der elektrische Gegensatz zwischen dem Blei und der Schwefelsäure durch die Gegenwart des Quecksilbers gesteigert, mithin ihre Fähigkeit sich zu verbinden vermehrt. — Metalle, wie Cadmium, Wismuth, welche auf dieselbe Weise aus dem Quecksilber entfernt werden könnten, hat man, wegen ihres hohen Preises, nicht Grund, im käuflichen Quecksilber zu vermuthen. Noch andere, mit dem Quecksilber amalgamirbare Metalle, als Silber, Gold, Platin, lassen sich durch Behandlung mit kalter Schwefelsäure nicht ausziehen, sondern werden am besten durch Destillation getrennt.

Prüfung. Das reine Quecksilber ist fast silberweiss mit einem Stich ins Graue, von starkem Glanze, leicht flüssig, geruch- und geschmacklos, und besitzt ein spec. Gewicht von 13,5. Es ist flüchtig; schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet es in ganz geringer Menge, bei 360° C. aber kommt es ins Kochen, und destillirt über, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Von der Salpetersäure wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur, von der Schwefelsäure erst in der Hitze und wenn die Säure concentrirt ist, aufgelöst, von der Salzsäure aber weder aufgelöst noch angegriffen. In verschlossenen Gefässen aufbewahrt, erleidet es keine Veränderung; auch nicht in reiner Luft; steht es aber längere Zeit in einer Schwefelwasserstoffdünste haltigen Atmosphäre, so überzieht es sich mit einem grauen oder schwarzen Häutchen, welches Schwefelquecksilber ist. An dem reinen Spiegelglanze und der Leichtflüssigkeit, ohne einen Schweif zu hinterlassen, erkennt man schon einigermaassen die Reinheit des Quecksilbers, bestimmter aber durch Erhitzen einer kleinen Portion in einer Retorte, welche zuletzt bis zum Glühen gebracht wird. Bleibt ein Rückstand, so zerschlage man die Retorte, damit man den-

selben frei von Quecksilber (welches zum Theil als Kügelchen in dem Halse der Retorte sitzt) bekommt, und digerire einen Theil davon mit Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird von dem etwa nicht Gelösten abgegossen und mit Goldchlorid versetzt; entsteht dadurch eine graue bis purpurfarbige Trübung, so ist Zinn zugegen (s. Acid. muriat.). Den andern Theil des Rückstandes behandle man mit Salpetersäure in der Wärme; bildet sich dadurch ein weisser Niederschlag, so kann derselbe aus Zinnoxyd oder Antimonoxyd oder aus beiden bestehen, denn Zinn und Antimon werden wohl von der Salpetersäure oxydirt, aber nicht gelöst. Hat man in der Probe mit Salzsäure kein Zinn gefunden, so besteht der Niederschlag nur aus Antimonoxyd; im entgegengesetzten Falle erhitzt man, um letzteres nachzuweisen, den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag auf Kohle vor dem Löthrohre in der äussern Flamme. Das Antimonoxyd verflüchtigt sich in weissen Dämpfen und schlägt sich zum Theil auf den kältern Umgebungen des Glühraums der Kohle weiss nieder, während das Zinnoxyd unverändert bleibt. Giebt die salpetersaure Auflösung mit schwefelsaurem Natron einen weissen Niederschlag, so beweist diess die Gegenwart des Bleies, und wird die von dem schwefelsauren Blei abfiltrirte und zur Entfernung der letzten Spuren Blei mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, durch Schwefelammonium weiss präcipitirt, so ist Zink vorhanden. Eisen und Kupfer, welche jedoch nur spurweise in dem Quecksilber zugegen seyn können, weil sie sich nicht direkt damit amalgamiren, erkennt man in der salpetersauren Lösung, ersteres durch Schwefelcyankalium an der rothen (s. Ferr. chlorat.), letzteres durch überschüssiges Ammoniak an der bläulichen Färbung.

Hydrargyrum bromatum.

(Quecksilberbromür.)

Formel: Hg_2Br.

Bereitung. 8 Theile trocknes salpetersaures Quecksilberoxydul (s. Hydrarg. oxydul. nitr.) reibe man in einem porcellanenen Mörser mit 16 Th. reinem Wasser und 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. an, setze nach und nach

noch 60 Theile Wasser hinzu, erwärme das Ganze in einem Glaskolben bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Auflösung, filtrire, wenn es nöthig ist, verdünne die Solution mit ihrem achtfachen Gewichte Wasser, und füge derselben so lange eine Auflösung von Bromkalium hinzu, als ein Niederschlag entsteht. 4 Theile Bromkalium werden dazu nöthig seyn. Den Niederschlag sammle man an einem dunkeln Orte auf einem Filter, wasche ihn vollständig aus (bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt und eine Probe desselben ohne Rückstand verdampft), trockne und bewahre ihn in einem vor dem Lichte geschützten Glase auf. Er wird beinahe 8 Theile wiegen.

Ist man im Besitze von Quecksilberbromid, so lässt sich auch das Bromür *auf trocknem* Wege bereiten. Man verfährt dabei ganz so wie bei der Darstellung des Calomels (s. Hydrarg. chloratum), nur dass man auf 4 Th. Quecksilberbromid, statt 3 Theilen, $2^1/_4$ Th. metallisches Quecksilber nimmt.

Vorgang. Um das salpetersaure Quecksilberoxydul in einer grössern Menge Wasser vollständig aufzulösen, bedarf es noch eines besondern Zusatzes von etwas freier Salpetersäure, widrigenfalls es zum Theil zersetzt werden würde (s. Hydrarg. oxydul. nitr.). Bromkalium schlägt aus dieser Auflösung Quecksilberbromür nieder, während das Kalium den Sauerstoff des Quecksilberoxyduls aufnimmt, und als Kali an die Salpetersäure tritt; der dadurch gebildete Salpeter bleibt in der überstehenden Flüssigkeit.

1 M.-G. $Hg_2O + NO_5 + 2\,HO$ und 1 M.-G. KBr bilden:
1 M.-G. Hg_2Br, 1 M.-G. $KO + NO_5$ und 2 M.-G. HO.

3500 Th. des Quecksilberoxydulsalzes bedürfen mithin 1490 Theile Bromkalium. Das Sammeln, Trocknen und Aufbewahren des Niederschlags muss desshalb an einem dunkeln Orte geschehen, weil derselbe, so wie alle übrigen Quecksilberpräparate, am Lichte theilweise reducirt und grau wird.

Prüfung. Sowohl das sublimirte als auch das präcipitirte Quecksilberbromür gleicht der analogen Verbindung mit Chlor, dem Calomel, so sehr, dass alles, was von letzterm gesagt worden ist, auch auf jenes Anwendung findet. Das Bromür lässt sich aber von dem Chlorür durch das Verhalten gegen chromsaures Kali und Schwefelsäure leicht unterscheiden. Destillirt man nämlich das Brommetall mit der Hälfte seines Gewichts chromsaurem Kali und etwas mehr als seinem gleichen Gewichte concentrirter

Schwefelsäure, so entweicht ein braunrothes Gas, welches reines Brom ist und durch Schütteln mit Aetzkalilauge farblos wird. In der Retorte bleibt schwefelsaures Quecksilberoxyd, schwefelsaures Chromoxyd und saures schwefelsaures Kali.

3 M.-G. Hg_2Br, 4 M.-G. $KO + CrO_3$ u. 20 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:

6 M.-G. $HgO + SO_3$; 2 M.-G. $Cr_2O_3 + 3\ SO_3$, 4 M.-G. $(KO + SO_3) + (HO + SO_3)$, 16 M.-G. HO und 3 M.-G. Br.

Beim Schütteln des Destillats mit Kalilauge entstehen bromsaures Kali und Bromkalium.

6 M.-G. KO und 6 M.-G. Br. bilden:

1 M.-G. $KO + BrO_5$ und 5 M.-G. Br.

Bei Anwendung des Chlormetalls hingegen entweicht kein reines Chlor, sondern chromsaures Chromchlorid $= 2\ CrO_3 + CrCl_3$, welches durch Schütteln mit Aetzkalilauge eine gelbe Farbe behält.

3 M.-G. Hg_2Cl, 5 M.-G. $KO + CrO_3$ und 19 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:

6 M.-G. $HgO + SO_3$, 1 M.-G. $Cr_2O_3 + 3\ SO_3$, 5 M.-G. $(KO + SO_3) + (HO + SO_3)$, 14 M.-G. HO und 1 M.-G. $2\ CrO_3 + CrCl_3$.

Aetzlauge verwandelt letztere Verbindung in Chlorkalium und in gelbes chromsaures Kali.

1 M.-G. $2\ CrO_3 + CrCl_3$ und 6 M.-G. KO bilden:

3 M.-G. KCl und 3 M.-G. $KO + CrO_3$.

Vorstehendes Verhalten giebt das beste Mittel an die Hand, im Quecksilberbromür eine Beimischung von Chlorür zu erkennen.

Hydrargyrum bibromatum.

(Quecksilberbromid.)

Formel: HgBr.

Bereitung. a) *Mittelst Brom.* In eine porcellanene Reibschale gebe man 1 Theil Quecksilber, 2 Theile Wasser und unter beständigem Reiben nach und nach in kleinen Portionen 1 Theil Brom, reibe hierauf noch einige Zeit lang durcheinander, bringe das Ganze in einen Glaskolben, erhitze nach

Zusatz von 40 Theilen Wasser zum Kochen, filtrire, wenn alles bis auf einen ganz geringen grauen Rückstand aufgelöst ist, noch heiss, und stelle das Filtrat an einen kühlen Ort. Nach Verlauf von einem Tage trenne man die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge, verdunste letztere, stelle sie abermals zum Anschiessen hin, und wiederhole diess so oft, als noch Salz herauskrystallisirt. Sämmtliche Krystalle werden in gelindester Wärme getrocknet und in einem vor dem Lichte geschützten Glase aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt $1\frac{1}{2}$ Theile.

b) *Mittelst Bromkalium.* 9 Theile rothes Quecksilberoxyd löse man in einer geräumigen porcellanenen Schale in der möglichst geringsten Menge Salpetersäure auf (17 Theile einer Säure von 1,20 spec. Gew. werden hinreichend seyn), verdünne die Auflösung so weit mit Wasser, dass sie 40 Theile beträgt, setze eine vorher bereitete Auflösung von 10 Theilen Bromkalium in 30 Theilen Wasser hinzu, und dampfe alles unter beständigem Umrühren, zuletzt bei sehr gelinder Wärme, zur Trockne ab. Die trockne Salzmasse, welche gegen 24 Theile wiegen wird, reibe man fein, digerire sie 1 Stunde lang mit ihrem vierfachen Gewichte Weingeist von 80%, filtrire noch heiss, wasche den Rückstand mit etwas heissem Weingeist nach, und stelle die geistige Lösung in die Kälte. Die nach 1—2 Tagen ausgeschiedenen Krystalle trenne man von der Flüssigkeit, enge diese noch mehr ein, lasse krystallisiren, und setze das Verdunsten u. s. w. so lange fort, als noch Salz anschiesst. Dasselbe wird, nachdem es an der Luft getrocknet ist, gegen 14 Theile ausmachen.

Vorgang. a) Das Brom vereinigt sich direkt mit dem Quecksilber; damit aber die Einwirkung nicht zu stürmisch werde, müssen beide nicht auf einmal, sondern nach und nach mit einander in Berührung kommen; das Quecksilber verwandelt sich bei dem allmähligen Zusatz des Broms unter Wärme-Entwicklung erst in ein graues (Quecksilber und Quecksilberbromür $= Hg_2Br$), dann weissliches Pulver, welches letztere fast ganz aus Bromid besteht.

1 M.-G. Hg und 1 M.-G. Br bilden:

1 M.-G. HgBr.

1250 Theile Quecksilber erfordern also 1000 Theile wasserfreies Brom. Man bedarf indessen etwas mehr Brom, einmal, weil während der Einwirkung desselben auf das Quecksilber durch die entstehende Wärme ein kleiner Theil davon verfliegt, und zweitens, weil das vorhandene Wasser ebenfalls einen kleinen

Theil auflöst, der durch Schütteln nicht wieder vom Quecksilber absorbirt wird. Der Verlust an Brom würde natürlich noch beträchtlicher seyn, wenn gleich anfangs viel Wasser zum Quecksilber käme. Aber auch ohne Zusatz von Wasser würde man eben so viel Brom (durch Verdunstung) verlieren, daher der Zusatz von **wenig** Wasser zum Quecksilber. Nach beendigtem Processe behandelt man das Produkt mit kochendem Wasser, theils um die Verbindung in Krystallen zu erhalten, theils um sie von einer ganz geringen Menge metallischen Quecksilbers und Quecksilberbromürs, welche sich, ungeachtet des Ueberschusses von Brom, gewöhnlich noch vorfinden, zu befreien. Wegen der Schwerlöslichkeit des Bromids bedarf man ziemlich viel Wasser. Die Aufbewahrung der Krystalle im Dunkeln ist desshalb nothwendig, weil sie, sowie alle übrigen Quecksilberpräparate, durch das Licht eine theilweise Reduction erleiden und grau werden.

b) Das Quecksilberoxyd löst sich in mässig verdünnter Salpetersäure sehr leicht auf und bildet salpetersaures Quecksilberoxyd.

1 M.-G. HgO und 1 M.-G. NO_5 bilden:

1 M.-G. $HgO + NO_5$.

1350 Th. Oxyd erfordern 675 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 2500 Th. wasserhaltige von 1,20 spec. Gewicht (worin 27 Procent wasserfreie). Kommt diese Auflösung mit Bromkalium zusammen, so tritt der Sauerstoff des Quecksilberoxydes an das Kalium, das dadurch entstandene Kali an die Salpetersäure und das Quecksilber an das Brom.

1 M.-G. $HgO + NO_5$ und 1 M.-G. KBr bilden:

1 M.-G. $KO + NO_5$ und 1 M.-G. $HgBr$.

1350 Theile (in 1 M.-G. salpetersaurem Salz enthaltenes) Quecksilberoxyd bedürfen daher 1490 Theile Bromkalium. Schon gleich nach dem Zusammenmischen beider Auflösungen scheidet sich das Quecksilberbromid, wegen seiner Schwerlöslichkeit, theilweise aus; um es aber vollständig und frei vom salpetersauren Kali zu erhalten, muss das Ganze zur Trockne gebracht und mit Weingeist ausgezogen werden, wobei der Salpeter unlöslich zurückbleibt.

Prüfung. Das auf die eine oder andere Art bereitete Quecksilberbromid bildet weisse, silberglänzende, plattgedrückte, schiefrectanguläre Säulen, welche keinen Geruch, aber einen eckelhaft metallischen Geschmack besitzen. In der Hitze schmilzt es und verflüchtigt sich vollständig zu einem weissen blättrigen Sublimat.

In Wasser löst es sich sehr schwer auf, bei gewöhnlicher Temperatur nehmen 250 Theile, und in der Siedhitze 25 Theile einen Theil Salz auf; die kaltbereitete Lösung reagirt kaum auf Lackmuspapier, die heissbereitete dagegen röthet es schwach. Weingeist von 80% löst schon bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{12}$ und im Kochen $^1/_3$ seines Gewichts auf. Aether wirkt noch auflösender als Weingeist. Mittelst chromsaurem Kali und Schwefelsäure (s. den vorigen Artikel) lässt sich eine Beimischung von Quecksilberchlorid am sichersten erkennen.

Hydrargyrum chloratum.

(Hydrargyrum muriaticum mite, Calomel. Quecksilberchlorür, Mildes salzsaures Quecksilber, Calomel.)

Formel: Hg_2Cl.

Bereitung. a) *Auf trocknem Wege.* 4 Theile Quecksilberchlorid zerreibe man in einem porcellanenen Mörser unter Zusatz einiger Tropfen Weingeist (um das Stäuben zu verhindern) zu einem feinen Pulver, setze 3 Th. metallisches Quecksilber hinzu, und fahre mit dem Reiben so lange fort, bis keine Quecksilberkügelchen mehr mit dem freien Auge zu erkennen sind. Das graue Gemenge schütte man in einen gläsernen Kolben,*) welcher nur zu $^1/_3$ davon angefüllt wird, stelle den Kolben in eine eiserne Schale auf eine nicht über 1 Linie hohe Lage Sand, umgebe ihn noch bis zur halben Höhe seines Bauches mit Sand, setze die Schale mittelst eines eisernen Ringes auf einen gut ziehenden Ofen, und erhitze sie durch untergelegte Kohlen. Das Feuer darf zu Anfang nur schwach seyn, damit das Glas nicht springt, muss aber allmählig immer mehr verstärkt werden; bei Quantitäten von 1 Pfund und darüber leistet in dieser Beziehung eine auf den Ofen gesetzte Kuppel (s. Hydrarg. pur.) wesentliche Dienste. Sobald der Sublimat sich an die obere Wölbung des Kolbens anzulegen beginnt, verschliesse man, um keinen Verlust zu erleiden, die Oeffnung des Kolbens *locker* mit einem Stöpsel von Kreide. Von Zeit zu Zeit öffne man den

*) Nicht in Medicingläser, denn diese springen, wegen der ungleichen Dicke ihres Bodens, weit leichter als Kolben.

Stöpsel, um den Gang der Operation besser zu beobachten, und wenn man den Boden des Kolbens leer findet, ziehe man letztern sogleich aus dem Sande, überfahre ihn einige Male mit einem nassen Schwamme oder Tuche, befreie, nach vollständigem Erkalten, den Sublimat von den Glasscherben und hebe ihn in einem vor dem Lichte geschützten Glase auf. Die Ausbeute beträgt beinahe 7 Theile.

b) *Auf nassem Wege.* 8 Th. trocknes salpetersaures Quecksilberoxydul (s. Hydrarg. oxydul. nitr.) reibe man in einem porcellanenen Mörser mit 16 Th. reinem Wasser, dem 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht hinzugemischt worden, an, setze nach und nach noch etwa 60 Th. Wasser hinzu, erwärme das Ganze in einem Glaskolben bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Auflösung, filtrire, wenn es nöthig ist, verdünne die Solution mit ihrem achtfachen Gewichte Wasser, und füge derselben so lange eine Auflösung von Kochsalz hinzu, als ein Niederschlag entsteht. Diesen Zweck werden fast 2 Theile Kochsalz erfüllen. Den Niederschlag lasse man an einem dem Lichte nicht zugänglichen Orte absetzen, sammle ihn auf einem Filter, wasche ihn mit reinem Wasser vollständig aus (bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt und eine Probe desselben, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdampft) und trockne ihn, gleichfalls bei abgehaltenem Lichte, in ganz gelinder Wärme aus. Er wird $6\frac{1}{2}$ Theile wiegen.

Des Salmiaks darf man sich zur Präcipitation nicht bedienen, denn dieser bewirkt (wegen seines Bestrebens, mit Quecksilberchlorid ein (leicht lösliches) Doppelsalz zu bilden) schon in der Kälte eine theilweise Zerlegung des Niederschlags (Quecksilberchlorürs) in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber:

1 M.-G. Hg_2Cl zerfällt in

1 M.-G. HgCl und 1 M.-G. Hg;

führt also nicht bloss einen Verlust, sondern auch eine Verunreinigung des Präparats mit feinzertheiltem metallischem Quecksilber herbei. — Ebensowenig darf man zur Fällung die Salzsäure anwenden, denn die dadurch in Freiheit gesetzte Salpetersäure verwandelt einen kleinen Theil des Niederschlags in auflösliches Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd:

3 M.-G. Hg_2Cl und 4 M.-G. NO_5 bilden

3 M.-G. HgCl, 3 M.-G. $HgO + NO_5$ und 1 M.-G. NO_2.

Vorgang. a) Das Quecksilberchlorid ist fähig, noch ein gan-

zes M.-G. Quecksilber aufzunehmen, und bildet damit eine unlösliche Verbindung, den Calomel.

1 M.-G. HgCl und 1 M.-G. Hg geben:
1 M.-G. Hg_2Cl.

1693 Theile Chlorid erfordern also 1250 Theile Metall. Der geringe Ueberschuss von Quecksilber, welcher sich in dem oben angegebenen Verhältnisse, 4 Th. und 3 Th., befindet, ist nicht nachtheilig (denn er entweicht früher als der Calomel sublimirt), und in so fern von Nutzen, als er die Gewissheit verschafft, dass alles Chlorid in Chlorür verwandelt wird. Die Bildung des Chlorürs erfolgt schon vor der Sublimation, und man erkennt sie daran, dass das Gemenge eine citronengelbe Farbe annimmt. Im Grunde genommen wäre also das Sublimiren bei vollkommner Reinheit der Materialien gar nicht nothwendig, wenn man nicht schon so sehr daran gewöhnt wäre. Die Sublimation erfordert eine ziemlich starke und anhaltende Hitze, ist aber bei einiger Vorsicht ganz gefahrlos.

b) Salpetersaures Quecksilberoxydul und Chlornatrium tauschen, wenn sie in wässriger Lösung zusammen kommen, ihre Bestandtheile mit einander aus, Quecksilberchlorür schlägt sich nieder und salpetersaures Natron bleibt aufgelöst.

1 M.-G. $Hg_2O + NO_5 + 2\ HO$ und 1 M.-G. NaCl bilden:
1 M.-G. Hg_2Cl, 1 M.-G. $NaO + NO_5$ und 2 M.-G. HO.

3500 Theile krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul erfordern mithin 731 Theile Chlornatrium; von dem käuflichen Kochsalz (dessen man sich recht gut zu diesem Zwecke bedienen kann) bedarf man aber etwas mehr, weil es feucht und mit andern Salzen verunreinigt ist. Das salpetersaure Quecksilberoxydul lässt sich nur mit Hülfe freier Salpetersäure in einer grössern Menge Wasser unverändert auflösen, daher der Zusatz von 1 Th. Säure zu 8 Th. Salz, welcher zu diesem Zweck völlig ausreicht. Der von reinem Wasser bewirkten Zersetzung des Salzes ist in dem Artikel „Hydrarg. oxydulatum nitricum" näher gedacht.

Prüfung. Der sublimirte Calomel erscheint in ziemlich weissen (etwas in's Gelblichgraue spielenden) krystallinischen, aus quadratischen Säulen bestehenden Rinden, welche beim Ritzen eine blassgelbe Farbe bekommen, der präcipitirte bildet ein ganz weisses amorphes Pulver. Er besitzt weder Geruch noch Geschmack. In der Hitze wird er gelblich und verflüchtigt sich ohne zu schmelzen in weissen Dämpfen; bei mehrmaliger Wieder-

holung des Sublimirens zerlegt er sich theilweise in Chlorid und Metall. Am Lichte erleidet er dieselbe Zersetzung und färbt sich grau; bei längerer Einwirkung des Lichtes zersetzt sich aber auch das Chlorid, das Chlor entweicht und das damit verbunden gewesene Quecksilber bleibt als graues Pulver zurück, doch darf man eine derartige vollständige Entmischung des Calomels, bei der Unmöglichkeit ihn auf den höchsten Grad von Zertheilung zu bringen, nicht erwarten. Kaltes Wasser löst vom Calomel keine Spur auf; kochendes dagegen zersetzt ihn (jedoch nur in geringem Grade) in auflösliches Chlorid und in Metall, und das abfiltrirte Wasser giebt mit Schwefelammonium eine schwarze Trübung. Weingeist verhält sich wie das Wasser, wirkt aber in der Kochhitze noch zerlegender als dieses. Mit Salzsäure anhaltend gekocht, löst sich der Calomel unter Entwicklung von Wasserstoff vollständig zu Chlorid auf.

1 M.-G. Hg_2Cl und 1 M.-G. HCl bilden:
2 M.-G. $HgCl$ und 1 M.-G. H.

In Salpetersäure löst er sich ebenfalls beim Kochen, unter Entwicklung von Stickoxyd (welches an der Luft zu Untersalpetersäure wird) vollständig auf (s. oben). — Besitzt der Calomel eine graue Farbe, so enthält er freies Quecksilber. Erleidet das damit anhaltend geriebene *kalte* Wasser auf Zusatz von Schwefelammonium eine schwarze Trübung, so enthält er Quecksilberchlorid (Sublimat), dessen Gegenwart gewöhnlich daher rührt, dass das zum Sublimiren verwendete Gemenge von Chlorid und Metall nicht innig genug vereinigt war. Aus den oben angeführten Gründen darf man den Calomel, zur Prüfung auf Sublimat, nicht mit Wasser kochen. Statt des Wassers Weingeist oder Aether zu nehmen, ist überflüssig, Salmiaklösung aber ganz unzulässig (s. oben).

Hydrargyrum bichloratum.

(Hydrargyrum muriaticum corrosivum, Mercurius sublimatus corrosivus. Quecksilberchlorid, Aetzender Quecksilbersublimat.)

Formel: $HgCl$.

Bereitung. a) *Auf trocknem Wege.* 2 Theile trocknes neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd zerreibe man

in einem porcellanenen Mörser innig mit 1 Theil gepulvertem und gutausgetrocknetem Kochsalz, schütte das Gemenge in einen gläsernen Kolben, welcher nur zum vierten Theile davon angefüllt wird, und sublimire auf die bei Hydrarg. chlorat. a) angegebene Weise. Die Hitze braucht hier lange nicht so gross zu seyn, wie beim Calomel, und niemals durch Aufsetzen einer Kuppel verstärkt zu werden; im Gegentheil würde sonst ein nicht unbedeutender Theil des Sublimats entweichen, ein anderer Theil aber schmelzen, wieder zurückfallen und dadurch die Operation eher verzögern als beschleunigen. Wenn sich auf der Oberfläche des am Boden des Kolbens befindlichen Pulvers keine weissen Stellen mehr zeigen, zieht man denselben sogleich aus dem Sande, überfährt ihn einige Male mit einem feuchten Schwamme, sondert, nach vollständigem Erkalten, den im obern Theile befindlichen Sublimat von dem Glase ab, und bewahrt ihn in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt $1^3/_4$ Theile.

b) *Auf nassem Wege.* Bei dem jetzigen billigen Preis der Salzsäure und Salpetersäure lässt sich das Quecksilberchlorid auch auf folgende Art zweckmässig darstellen. In eine untubulirte Retorte gebe man 6 Th. Quecksilber, 14 Th. Salzsäure von 1,130 spec. Gew. mit 7 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. (die Säuren brauchen nicht chemisch rein zu seyn, enthält aber die eine oder andere derselben Schwefelsäure, wie es nicht selten der Fall ist, so setze man ihnen ein wenig Kochsalz hinzu), lege die Retorte ins Sandbad, füge eine geräumige Vorlage ohne Lutum an, und destillire unter beständiger Abkühlung der letztern bis zur Trockne. Wenn sich im Halse der Retorte keine Spur von Feuchtigkeit mehr wahrnehmen lässt, verwechsle man die Vorlage mit einer andern, trocknen, lege die Retorte so tief als möglich in den Sand, und erhitze sie so lange, bis das am Boden befindliche Salz in die obere Wölbung und den Hals derselben getrieben worden ist. Hierauf ziehe man die Retorte sogleich aus dem Sande, benetze sie an den heissen Stellen mit einem feuchten Schwamme, sondere nach vollständigem Erkalten den Sublimat vom Glase und bewahre ihn in einem vor dem Lichte geschützten Glase auf. Die Ausbeute beträgt 8 Theile.

Vorgang. a) Schwefelsaures Quecksilberoxyd und Chlornatrium tauschen in der Hitze ihre Bestandtheile gegenseitig aus;

der Sauerstoff des Quecksilberoxyds tritt an das Natrium, das dadurch entstandene Natron an die Schwefelsäure, das Chlor an das Quecksilber, und letztere Verbindung entweicht, während das schwefelsaure Natron im Rückstande bleibt.

1 M.-G. $HgO + SO_3$ und 1 M.-G. $NaCl$ bilden:

1 M.-G. $HgCl$ und 1 M.-G. $NaO + SO_3$.

1850 Theile schwefelsaures Quecksilberoxyd bedürfen also eigentlich nicht mehr als 731 Th. Kochsalz; in obigem Verhältniss: 2 Th. und 1 Th. befindet sich aber etwas mehr Kochsalz, weil es in dem Zustande, wie es der Handel liefert, nie ganz rein ist, und weil durch den Ueberschuss, den man sich des billigen Preises wegen wohl gefallen lassen kann, dem Quecksilbersalze mehr Berührungspunkte geboten werden. Die vollständige gegenseitige Zerlegung hängt aber vorzüglich von der innigen Mengung der Salze ab, und man bedarf keineswegs, wie gewöhnlich vorgeschrieben wird, ein dem schwefelsauren Quecksilberoxyde gleiches Gewicht Kochsalz. Bei der Absonderung des Sublimats von dem Glase hat man sich vor einer Verunreinigung mit dem am Boden befindlichen schwefelsauren Natron zu hüten; letzteres muss, als einer Spur anhängenden Sublimats verdächtig, weggeworfen werden.

b) Salzsäure allein greift das Quecksilber weder in der Kälte noch in der Hitze an; kommt aber Salpetersäure hinzu, so entsteht Königswasser (s. Acid. molybdaenicum), und nun löst sich das Metall unter Entwicklung von Stickoxyd, welches in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft augenblicklich in braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure $= NO_4$ verwandelt wird, und unter Bildung von Chlorid und Wasser, leicht und vollständig auf.

3 M.-G. Hg, 3 M.-G. HCl und 1 M.-G. NO_5 bilden:

3 M.-G. $HgCl$, 3 M.-G. HO und 1 M.-G. NO_2.

3750 Theile Quecksilber erfordern also 1365 Th. wasserfreie Salzsäure oder 5250 Th. von 1,130 spec. Gew. (worin 26 Proc. wasserfreie) und 675 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 2500 Th. von 1,20 spec. Gew. (worin 27 Proc. wasserfreie). Die vorgeschriebenen Gewichtsmengen überschreiten dieses Verhältniss in Bezug auf die Säuren, was aber nothwendig ist, weil sich während der nach und nach erfolgenden Auflösung des Metalls auch eine Portion derselben verflüchtigt. Wenn die meiste Flüssigkeit überdestillirt ist und die Masse in der Retorte dicklich zu werden beginnt, darf das Feuer eine Zeitlang nur schwach

seyn, weil sonst leicht ein Spritzen entsteht. Durch das Sublimiren der trocknen Masse erhält man das Präparat vollkommen rein, während die etwaigen Unreinigkeiten der rohen Säuren im Rückstande bleiben. Das Kochsalz, welches bei Gegenwart von Schwefelsäure, um diese zurückzuhalten, hinzugesetzt wird, verwandelt sich in schwefelsaures Natron (s. Acid. muriaticum).

Prüfung. Das Quecksilberchlorid bildet eine schneeweisse krystallinische, aus geraden rhombischen Prismen zusammengehäufte Masse, stellt auch zerrieben ein weisses Pulver dar, ist geruchlos, schmeckt aber höchst eckelhaft metallisch. In der Hitze schmilzt es und verflüchtigt sich leicht und vollständig. In Wasser, Weingeist und Aether muss es sich vollkommen auflösen. 1 Theil des Salzes wird von 16 Th. kaltem, 3 Th. kochendem Wasser, ferner von $2^1/_2$ Th. kaltem Weingeist, sowie von 3 Th. Aether aufgenommen; sämmtliche Lösungen reagiren sauer. Am Liehte reducirt es sich erst zu Chlorür und endlich, unter Graufärbung, zu Metall; doch macht diese Veränderung dem Gewichte nach sehr wenig aus. Bleibt beim Auflösen in Wasser ein weisser Rückstand, der durch Uebergiessen mit Kalilauge schwarz wird, so ist Calomel zugegen. Das Kali scheidet nämlich aus letzterm das Quecksilber, welches sich mit dem Sauerstoff des Kalis zu (schwarzem) Oxydul vereinigt, während das Chlor an das Kalium tritt.

1 M.-G. KO und 1 M.-G. Hg_2Cl bilden:
1 M.-G. Hg_2O und 1 M.-G. KCl.

An dem käuflichen Sublimat bemerkt man zuweilen einzelne röthliche Stellen, welche von Eisenoxyd herrühren.

Hydrargyrum bichloratum ammoniatum.

(*Hydrargyrum ammoniato-muriaticum*, *Mercurius praecipitatus albus*. *Quecksilberchloridamid*, *Weisser Präcipitat.*)

Formel des mit Ammoniak gefällten: $HgCl + NH_2Hg$.
Formel des mit kohlens. Natron gefällten: $HgCl + NH_2Hg + 2HO$ *).

Bereitung. a) *Mittelst Ammoniak.* 1 Theil Quecksilber-

*) Die Zusammensetzung dieses Niederschlags wird verschieden angegeben. Die oben aufgestellte Formel entspricht dem Resultate der von mir aus-

chlorid löse man in einem irdenen Hafen in 30 Theilen reinen Wassers auf, und setze der Solution (welche, wenn sie mit warmem Wasser bereitet war, erst wieder vollständig erkaltet seyn muss) so lange ätzende Ammoniakflüssigkeit hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. $1\frac{1}{3}$ Th. Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew. reichen zu diesem Zwecke vollkommen aus. Nach 24stündiger Ruhe giesse man die überstehende Salzlauge ab, bringe den Niederschlag auf ein Filter, trockne ihn, ohne weiter auszuwaschen, in gelinder Wärme aus, und bewahre ihn in einem gegen das Licht geschützten Glase. Er wird beinahe eben so viel wiegen, als Sublimat in Arbeit genommen war.

b) *Mittelst kohlensaurem Natron.* Mehrere Pharmakopöen lassen das Präparat durch Fällung mit kohlensaurem fixem Alkali darstellen. Will man sich dieser Methode bedienen, so verfahre man folgendermaassen. 4 Th. Quecksilberchlorid und 1 Th. Salmiak löse man in einem irdenen Hafen bei gewöhnlicher Temperatur in 120 Theilen reinen Wassers auf, und setze so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht; ein merklicher Ueberschuss des Fällungsmittels ist dabei sorgfältig zu vermeiden. Man bedarf gegen $5\frac{1}{2}$—6 Theile krystallisirte Soda. Den Niederschlag lasse man gehörig absetzen, dekantire, reinige ihn möglichst von der anhängenden Salzlauge durch noch ein- bis zweimaliges Behandeln mit reinem Wasser, bringe ihn dann auf ein Filter, und trockne ihn in gelinder Wärme aus. Die Ausbeute kommt dem angewandten Quecksilberchlorid beinahe gleich.

Es versteht sich von selbst, dass man sich, statt der Soda, auch des kohlensauren Kalis zur Präcipitation bedienen kann; doch ziehe ich die Soda vor, weil das Kali aus der Potasche stets etwas Kieselerde enthält, und das Kali aus dem Weinstein zu theuer ist.

Vorgang. a) Kommt eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit ätzendem Ammoniakliquor zusammen, so zersetzt sich die Hälfte des erstern; das Chlor tritt an das Ammonium = NH_4, welches dadurch entstanden ist, dass die Hälfte des Ammoniaks von der andern Hälfte 1 M.-G. Wasserstoff genommen hat, und

geführten Analyse; ich erhielt nämlich: 73,60 Quecksilber, 13,30 Chlor, 6,90 Ammoniak und 6,20 Wasser.

das Quecksilber tritt an das eines Mischungsgewichts Wasserstoff beraubte Ammoniak = NH_2 (welches mit dem Namen Amid bezeichnet wird). Das entstandene Chlorammonium bleibt aufgelöst, das entstandene Quecksilberamid aber verbindet sich mit der andern (nicht zerlegten) Hälfte Quecksilberchlorid zu einem weissen Niederschlage, dem verlangten Präparate.

2 M.-G. HgCl und 2 M.-G. NH_3 bilden:

1 M.-G. NH_4Cl und 1 M.-G. HgCl + NH_2Hg.

3386 Theile Quecksilberchlorid bedürfen mithin 426 Theile wasserfreies Ammoniak oder 4260 Theile von 0,960 spec. Gewicht (worin gegen 10 Proc. wasserfreies). Die Auflösung des Quecksilberchlorids darf desshalb nicht warm seyn, weil der Niederschlag dadurch zum Theil zerlegt und gelblich wird. 1 M.-G. des letztern verwandelt sich nämlich unter Mitwirkung von 2 M.-G. Wasser in Salmiak und Quecksilberoxyd, und dieses bildet mit einem zweiten Mischungsgewichte Präcipitate den gelben Körper.

2 M.-G. HgCl + NH_2Hg und 2 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. NH_4Cl und 1 M.-G. (HgCl + NH_2Hg) + 2 HgO.

Ganz dieselbe Zersetzungsweise erleidet der Präcipitat durch anhaltendes Auswaschen, welches daher so viel als möglich zu vermeiden ist, und hier um so eher umgangen werden kann, da der allergrösste Theil des entstandenen Salmiaks in der überstehenden und vom Niederschlage zu trennenden Flüssigkeit bleibt. Allerdings enthält der feuchte Niederschlag, wenn man ihn nicht weiter auswäscht, noch einen Theil der Mutterlauge, mithin auch noch Salmiak, der also beim Trocknen dem Präcipitate beigemengt wird; indessen beträgt die Menge desselben nur äusserst wenig, sie ändert nichts in den Eigenschaften des Präparats und ist jedenfalls eher zu gestatten als das auf die chemische Constitution des Präparates zersetzend einwirkende Auswaschen.

b) Das Quecksilberchlorid, welches an und für sich in Wasser etwas schwerlöslich ist, wird in weit beträchtlicherer Menge aufgenommen, wenn zugleich Salmiak hinzukommt. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung eines Doppelsalzes. Man kennt 2 dieser Doppelsalze; das eine, aus gleichen M.-G. Quecksilberchlorid und Salmiak bestehend, ist schon lange unter dem Namen *Alembrothsalz* bekannt. Das andere, in welchem 2 M.-G. Quecksilberchlorid mit 1 M.-G. Salmiak verbunden sind, interessirt uns hier, denn, da es für die Darstellung des weissen Präcipitats mittelst fixem kohlensaurem Alkali gleichgültig ist, ob auf 2 M.-G.

Sublimat 2 oder 1 M.-G. Salmiak genommen werden, so wird man aus ökonomischen Gründen dem letztern Verhältniss den Vorzug geben. 2 M.-G. Sublimat bedürfen also nicht 2 M.-G., sondern nur 1 M.-G. Salmiak.

Wird die Auflösung dieses Doppelsalzes ($NH_4Cl + 2HgCl$) mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron vermischt, so trennt sich die Kohlensäure von 2 M.-G. des letztern, der Sauerstoff von 2 M.-G. Natron bildet mit 2 M.-G. Wasserstoff des Ammoniums Wasser, die 2 M.-G. Natrium vereinigen sich mit dem Chlor des Salmiaks und dem Chlor von 1 M.-G. Sublimat zu Kochsalz, das dadurch in Freiheit gesetzte Quecksilber geht an das Amid $= NH_2$, und das andere M.-G. Sublimat fällt, verbunden mit dem Quecksilberamid und 2 M.-G. Wasser zu Boden.

1 M.-G. NH_4Cl, 2 M.-G. $HgCl$ und 2 M.-G. $NaO + CO_2$

bilden:

2 M.-G. $NaCl$, 2 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. $HgCl + NH_2Hg + 2HO$.

3386 Theile Quecksilberchlorid und 668 Theile Salmiak erfordern folglich 3576 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron. Der Niederschlag ist, wie man sieht, das Hydrat des durch Fällen mit Ammoniak gewonnenen; man könnte ihn auch als eine Verbindung von 1 M.-G. Chlorammonium und 2 M.-G. Quecksilberoxyd $= NH_4Cl + 2HgO$ betrachten, allein die obige Formel schliesst sich der des andern Präparates besser an. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels ist möglichst zu vermeiden, denn er zersetzt den weissen Niederschlag und bildet denselben gelben Körper, welcher durch anhaltendes Auswaschen oder Kochen entsteht (s. oben); die Umwandlung erfolgt aber durch das überschüssige Alkali noch leichter und zwar unter Bildung von Chlornatrium und Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak.

2 M.-G. $HgCl + NH_2Hg + 2HO$ und 1 M.-G. $NaO + CO_2$

bilden:

1 M.-G. $NaCl$, 1 M.-G. $NH_4O + CO_2$ und 1 M.-G. $(HgCl + NH_2Hg) + 2HgO$.

Warum demungeachtet in der Vorschrift (b) auf 4 Th. Sublimat gegen 6 Th. Soda, also *der Rechnung gemäss* ein Ueberschuss der letztern angegeben worden ist, hat seinen Grund in der (nicht zu vermeidenden) Bildung von etwas doppeltkohlensaurem Natron; die aus 2 M.-G. kohlensaurem Natron freigewordene Kohlensäure entweicht nämlich nicht sogleich, sondern bleibt

theils in der überstehenden Flüssigkeit aufgelöst, theils tritt sie an eine andere Portion kohlensaures Natron. Damit aber das auf diese Weise frei vorhandene doppeltkohlensaure Natron nicht zersetzend auf den Niederschlag einwirke, wurde die Quantität des Salmiaks ebenfalls vermehrt, so dass Chlornatrium und doppeltkohlensaures Ammoniak, welche keinen Nachtheil bringen, entstehen müssen.

Um das bei der Präcipitation entstandene Kochsalz zu entfernen, ist man genöthigt, den Niederschlag ein paar Mal mit frischem Wasser zu behandeln, obwohl diess eine geringe Zersetzung herbeiführt. Würde man, wie bei der Fällung mit Ammoniak, gar nicht auswaschen, sondern den Niederschlag gleich, nachdem er von der überstehenden Lauge getrennt ist, trocknen, so entbehrte das Präparat eine seiner hauptsächlichsten Eigenschaften, nämlich die vollständige Flüchtigkeit in der Hitze, und das Kochsalz bliebe dann nach dem Glühen zurück.

Prüfung. Der auf die eine oder andere Weise bereitete weisse Präcipitat bildet im trocknen Zustande schneeweisse, dichte, klingende Massen, welche keinen Geruch, aber einen schwachen eckelhaft metallischen Geschmack besitzen. In der Hitze verhält er sich verschieden; der mit Ammoniak bereitete verflüchtigt sich vollständig, aber ohne zu schmelzen, unter Bildung von Ammoniak, Stickstoff und Calomel.

$$3 \text{ M.-G. } HgCl + NH_2Hg \text{ bilden:}$$
$$3 \text{ M.-G. } Hg_2Cl, \; 2 \text{ M.-G. } NH_3 \text{ und } 1 \text{ M.-G. } N.$$

Der andere hingegen schmilzt anfangs zu einem gelblichen Liquidum und verflüchtigt sich dann erst; die dabei auftretenden Zersetzungsprodukte sind, abgesehen von dem Wasser, dieselben. Kaltes Wasser nimmt von dem weissen Präcipitat nichts auf; kochendes wirkt zersetzend und bildet eine gelbe basische Verbindung (s. oben); in Salzsäure sowie in Salpetersäure ist er leicht löslich. Fixe Alkalien und alkalische Erden entwickeln daraus Ammoniak und färben ihn gelblich, ohne ihn jedoch vollständig zu zerlegen, denn die Hälfte des Ammoniaks bleibt darin (s. oben).

Hydrargyrum cyanatum.

(*Hydrargyrum hydrocyanicum. Cyanquecksilber.*)

Formel: Hg + C_2N = HgCy.

Bereitung. 2 Theile krystallisirtes Kaliumeisencyanür löse man in 16 Theilen Wasser auf, giesse die Auflösung in einen Glaskolben, setze 3 Theile trocknes schwefelsaures Quecksilberoxyd hinzu, koche das Ganze im Sandbade ½ Stunde lang, filtrire und dampfe das Filtrat in einer porcellanenen Schale unter beständigem Umrühren zur Trockne ab. Die trockne Salzmasse reibe man fein, digerire sie mit ihrem achtfachen Gewichte Weingeist von 80% einige Stunden lang, filtrire noch warm, wasche den Rückstand auf dem Filter mit heissem Weingeist nach, und stelle die Solution in die Kälte. Die nach eintägiger Ruhe ausgeschiedenen Krystalle sondere man von der überstehenden Flüssigkeit, verdunste diese zur Gewinnung neuer Krystalle, trockne sämmtliches Salz bei gelinder Wärme und bewahre es in einem gegen das Licht geschützten Glase auf. Man bekommt gegen 2 Theile Salz.

Gewöhnlich stellt man das Cyanquecksilber durch Digestion von 2 Th. Quecksilberoxyd, 1 Th. reinem Berlinerblau, und 16 Th. Wasser, Filtriren und Krystallisiren dar. Auf diesem Wege erhält man aber ein basisches Salz, welches selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, wobei jedesmal ein bräunlicher unlöslicher Körper abgeschieden wird, noch immer basisch bleibt (stark alkalisch reagirt). Will man sich dieser Methode bedienen, so ist es am besten, die (von dem Eisenoxyduloxyd geschiedene) Flüssigkeit sogleich mit Blausäure zu übersättigen (wozu man jedoch nicht viel gebraucht), zu filtriren und dann erst zur Krystallisation zu verdunsten. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als 2 Theile.

Vorgang. Beim Zusammentreffen von Kaliumeisencyanür = 2 KCy + FeCy + 3 HO mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd = HgO + SO_3 verbindet sich der Sauerstoff des Quecksilberoxyds mit dem Kalium zu Kali und dieses mit der Schwefelsäure zu neutralem schwefelsaurem Kali; das Quecksilber tritt an das Cyan des Cyankaliums und das Cyanquecksilber fällt, verbunden mit dem Cyaneisen, als ein unlöslicher Niederschlag zu Boden. 1 M.-G. 2 KCy + FeCy + 3 HO u. 2 M.-G. HgO + SO_3 bilden: 2 M.-G. KO + SO_3, 1 M.-G. 2 HgCy + FeCy u. 3 M.-G. HO.

2642 Th. krystallisirtes Blutlaugensalz erfordern also 3700 Th. schwefelsaures Quecksilberoxyd. Der entstandene Niederschlag zerfällt aber von selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur, und noch schneller durch Kochen, in auflösliches Cyanquecksilber und unlösliches Eisencyanür. Letzteres sollte sich eigentlich weiss abscheiden, seine grosse Begierde nach Sauerstoff ist aber Ursache, dass es denselben sogleich aus der Luft anzieht, sich theilweise in Berlinerblau (Eisencyanürcyanid) und Eisenoxyd (-Hydrat) verwandelt und dadurch eine, je nach dem Grade der Zersetzung, grünliche oder bläuliche Farbe annimmt.

9 M.-G. $FeCy$ und 3 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3$ und 1 M.-G. Fe_2O_3.

Um das jetzt in Auflösung befindliche Cyanquecksilber von dem gleichfalls vorhandenen schwefelsauren Kali zu trennen, muss das Filtrat zur Trockne verdunstet und mit Weingeist ausgezogen werden, wobei das schwefelsaure Kali ungelöst zurückbleibt.

Bei der Digestion des Berlinerblaues mit Quecksilberoxyd und Wasser tritt das Cyan an das Quecksilber, das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff und fällt als Hydrat in schwarzbraunen Flocken nieder.

1 M.-G. $3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3 + 9 HO$ und 9 M.-G. HgO bilden:
9 M.-G. $HgCy$, 3 M.-G. $FeO + HO$ und 2 M.-G. Fe_2O_3
$+ 3 HO$.

6388 Theile reines Berlinerblau bedürfen also 12150 Theile Quecksilberoxyd. Eine eigenthümliche Erscheinung ist es aber, dass bei diesem Verhältniss ein gewisser Theil des Berlinerblaus unzerlegt bleibt, während alles Quecksilberoxyd aufgelöst wird, was die Bildung von basischem Cyanquecksilber mit sich führt. Durch einen grössern Zusatz von Quecksilberoxyd lässt sich zwar das Cyaneisen vollständig zersetzen, die Bildung des basischen Cyanquecksilbers aber, wie leicht einzusehen, nicht verhindern. Dieses basische Salz ist leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch, und giebt beim Verdunsten unter Abscheidung eines röthlichen Niederschlags, welcher Quecksilberoxyd mit einer Spur Cyanquecksilber ist, nadelförmige Krystalle, welche wieder aufgelöst, beim Verdunsten dieselbe Erscheinung darbieten. Es bleibt daher das Kürzeste und Beste, die nach der Digestion gewonnene klare Solution sogleich mit so viel reiner Blausäure zu versetzen, als nöthig ist, die alkalische Reaction aufzuheben, wobei zugleich eine geringe Menge noch aufgelöst vorhandenen

Eisenoxyduls als Eisencyanür gefällt wird, abermals zu filtriren und hierauf zu krystallisiren.

Prüfung. Das Cyanquecksilber krystallisirt in weissen, mehr oder weniger durchsichtigen, quadratischen Säulen und Pyramiden, welche geruchlos sind, aber scharf und eckelhaft metallisch schmecken. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt zerspringen die Krystalle, schmelzen und zersetzen sich in ihre Bestandtheile, also in Cyan und Quecksilber, von denen das erstere zuerst entweicht, jedoch nicht vollständig, denn ein Theil davon verwandelt sich in eine isomerische Varietät, das Paracyan, welches in Gestalt einer schwarzen kohligen Masse zurückbleibt. Das Salz löst sich in Wasser und Weingeist; das Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{11}$ und im Kochen $^2/_5$, Weingeist von 80% hingegen bei gewöhnlicher Temperatur nur $^1/_{20}$, und im Kochen $^1/_5$ seines Gewichts auf. Diese Auflösungen lassen das Lackmus- und Curcumapapier unverändert.

Hydrargyrum jodatum.

(Quecksilberjodür, Grünes Jodquecksilber.)

Formel: Hg_2J.

Bereitung. 8 Theile Quecksilber reibe man in einem porcellanenen Mörser unter Zusatz einiger Tropfen Weingeistes mit 5 Theilen Jod so lange zusammen, bis alles in ein dunkel gelblichgrünes Pulver verwandelt und selbst mit der Lupe kein Metall mehr zu entdecken ist. Während des Reibens muss der Mörser, zur Abhaltung des Lichtes, mit einem Tuche bedeckt werden. Hierauf setze man unter beständigem Reiben noch so viel Weingeist hinzu, dass ein dünner Brei entsteht, bringe denselben auf ein Filtrum, wasche ihn unter Abhaltung des Lichtes so lange mit Weingeist nach, bis das Ablaufende durch Schwefelammonium keine Veränderung (schwarze Trübung) mehr erleidet, trockne den Inhalt des Filters in *gelindester Wärme*, und bewahre ihn in einem gegen das Licht geschützten Gefässe auf. Die Ausbeute kommt dem Gewichte des in Arbeit genommenen Quecksilbers und Jods gleich.

Vorgang. Beim Zusammenreiben von Quecksilber und Jod entsteht im Anfange, wegen Bildung von Jodid, eine rothe Färbung,

welche aber in dem Maasse, als das Quecksilber mehr und mehr gebunden wird, ins Grüne übergeht und endlich, bei dem vorgeschriebenen Verhältnisse der Ingredienzien, dunkel gelblichgrün bleibt.

2 M.-G. Hg und 1 M.-G. J bilden:

1 M.-G. Hg_2J.

2500 Theile Quecksilber erfordern mithin 1586 Theile Jod. Das Zutröpfeln von Weingeist befördert die Vereinigung insofern, als dadurch das Jod Theil für Theil in den auflöslichen Zustand versetzt wird. Anwendung von Wärme ist überflüssig, und eher nachtheilig, weil leicht etwas Jod entweichen könnte. Das Auswaschen des Präparats mit Weingeist, hat zum Zweck, eine ganz geringe Menge Quecksilberjodid, welche bei dem Jodür geblieben, zu entfernen.

Prüfung. Das Quecksilberjodür ist ein dunkel gelblich-grünes, geruch- und geschmackloses Pulver. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, färbt es sich zuerst röthlich, indem es in Jodid und Quecksilber zerfällt, dann gelblich, schmilzt zu einem braunen Liquidum und verflüchtigt sich, so zwar, dass zuerst das Jodid und zuletzt das Metall aufsteigt. Am Lichte reducirt es sich und bekommt ein graues Ansehen. Wasser und Weingeist lösen nichts davon auf. Salzsäure greift es im Kochen, jedoch langsam, an; in der Auflösung befindet sich dann Chlorid und Jodid.

1 M.-G. Hg_2J und 1 M.-G. ClH bilden:

1 M.-G. HgJ, 1 M.-G. HgCl und 1 M.-G. H.

Salpetersäure färbt beim Erhitzen das Jodür schnell roth, indem sie ihm die Hälfte des Quecksilbers entzieht und damit salpetersaures Oxyd bildet; beim Erkalten scheidet sich ein Theil des entstandenen Jodids in scharlachrothen, glänzenden Schuppen aus.

3 M.-G. Hg_2J und 4 M.-G. NO_5 bilden:

3 M.-G. HgJ, 3 M.-G. $HgO + NO_5$ und 1 M.-G. NO_2.

Jodkalium zerlegt das Quecksilberjodür in Jodid, welches sich auflöst, und in metallisches Quecksilber. Hat das Präparat eine gelbe Farbe, so enthält es viel Jodid, wie es gewöhnlich mit dem auf nassem Wege bereiteten der Fall ist. Geringe Antheile Jodid entdeckt man durch Schütteln mit Weingeist, worin sich dasselbe auflöst, Abfiltriren und Verdunsten des Weingeistes, wonach ein rother Rückstand bleibt.

Hydrargyrum bijodatum.

(Quecksilberjodid, Rothes Jodquecksilber.)

Formel: Hg J.

Bereitung. Das Quecksilberjodid wird am reinsten und schönsten auf nassem Wege erhalten. 5 Theile Quecksilberchlorid löse man in 100 Theilen Wasser auf, und setze so lange eine Auflösung von Jodkalium (mit der zehnfachen Menge Wasser bereitet) hinzu, als ein rother Niederschlag erfolgt, jedoch mit der Vorsicht, dass das Jodkalium nicht im Ueberschusse vorhanden ist. Je nach der Reinheit des letztern bedarf man 6—7 Theile. Den Niederschlag lasse man an einem dunkeln Orte absetzen, wasche ihn durch wiederholtes Dekantiren und Absetzenlassen aus, sammle ihn auf einem Filter, trockne ihn in *ganz gelinder* Wärme, und bewahre ihn in einem gegen das Licht geschützten Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt gegen 8 Theile.

Vorgang. Quecksilberchlorid und Jodkalium tauschen, in dem gehörigen Verhältnisse zusammengebracht, ihre Bestandtheile gegenseitig aus und bilden leicht lösliches Chlorkalium und unlösliches Quecksilberjodid.

1 M.-G. Hg Cl und 1 M.-G. K J bilden:
1 M.-G. K Cl und 1 M.-G. Hg J.

1693 Theile Sublimat erfordern also 2076 Theile Jodkalium. Anfangs, bei Ueberschuss von Sublimat, entsteht ein gelber Niederschlag, der eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Quecksilberjodid und Quecksilberchlorid ist, aber auf Zusatz von mehr Jodkalium wieder zersetzt wird, indem auch diess Chlorid in Jodid übergeht; die gelbe Farbe des Niederschlags verwandelt sich dadurch in eine scharlachrothe. Vor einem Ueberschusse des Fällungsmittels (Jodkaliums) hat man sich desshalb zu hüten, weil das Quecksilberjodid darin leicht auflöslich ist und folglich beim Auswaschen verloren gehen würde. Enthält das Jodkalium, wie es meistens der Fall ist, Chlorkalium, so schadet diess weiter nicht; nur bedarf man dann natürlich etwas mehr, als die Rechnung angiebt.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete Quecksilberjodid bildet ein lebhaft scharlachrothes, geruch- und geschmackloses Pulver. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, wird es gelb, schmilzt dann zu einem braungelben Li-

quidum, und sublimirt zu einer gelben krystallinischen Masse, die zum Theil schon beim Erkalten, nach kürzerer oder längerer Zeit aber vollständig, wieder die rothe Farbe annimmt. Vom Wasser wird es spurweise aufgelöst. Weingeist von 80%, nimmt in der Kalte $^1/_{120}$, in der Kochhitze $^1/_{12}$ des Salzes auf; die heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten gelbe Blättchen ab, die nach und nach roth werden. Auch in Salzsäure und in Salpetersäure löst es sich, besonders in der Hitze, unter Entwicklung von resp. Jodwasserstoff und freiem Jod; die Auflösungen enthalten, je nach der Dauer der Einwirkung, neben dem Jodid veränderliche Mengen von resp. Chlorid und salpetersaurem Oxyd, und setzen in der Kälte einen Theil des Jodids krystallinisch ab. In Jodkalium löst es sich mit der grössten Leichtigkeit auf, und kann dadurch von andern, ähnlich aussehenden Körpern, **Mennige**, **Cinnober**, leicht unterschieden werden.

Hydrargyrum oxydatum rubrum.

(*Mercurius praecipitatus ruber. Quecksilberoxyd, Rother Quecksilber-Präcipitat.*)

Formel: HgO.

Bereitung. 1 **Theil Quecksilber** digerire man in einem gläsernen Kolben auf dem Sandbade mit 3 **Theilen reiner Salpetersäure** von 1,20 spec. Gewichte so lange, bis alles Quecksilber verschwunden ist, giesse die Auflösung in eine porcellanene Schale und dampfe sie unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe über freiem Feuer zur Trockne ab. Die trockne gelblichweisse Masse reibe man mit **ebenso viel Quecksilber, als man aufgelöst hatte**, innig zusammen, schütte das Gemenge in die vorher gereinigte Schale, und erhitze es über freiem Feuer unter beständigem Umrühren anfangs gelinde, später aber ziemlich stark und so lange, bis keine braungelben Dämpfe mehr entweichen und das Pulver grauschwarz aussieht. Jetzt nehme man die Schale vom Feuer, setze ihrem Inhalte nach dem Erkalten $^1/_{10}$ vom Gewichte des angewandten Quecksilbers **krystallisirtes kohlensaures Natron** nebst einer angemessenen Quantität Wasser hinzu, koche das Ganze $^1/_2$ Stunde lang unter Umrühren, bringe es auf ein Filtrum, wasche das Oxyd so lange mit warmem

Wasser aus, bis alles Alkali entfernt ist, trockne es hierauf in gelinder Wärme und bewahre es in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt etwas mehr, als das verbrauchte Quecksilber wog.

Vorgang. Das Quecksilber wird von der Salpetersäure sehr leicht angegriffen und unter Entwicklung braungelber Dämpfe aufgelöst; anfangs bildet sich, auch bei überschüssiger Säure, Oxydul; wird aber die saure Auflösung der Wärme ausgesetzt und abgedampft, so geht nach und nach alles Oxydul in Oxyd über, und der Process lässt sich in diesem letzten Stadio folgendermaassen übersehen:

3 M.-G. Hg und 4 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. $HgO + NO_5$ und 1 M.-G. NO_2.

3750 Theile Quecksilber bedürfen also 2700 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 10,000 Th. wasserhaltige von 1,20 spec. Gew. (worin gegen 27 Proc. wasserfreie). Das vierte M.-G. Säure dient zur Oxydation des Metalls, wodurch zu gleicher Zeit Stickoxyd entsteht, welches in Berührung mit der Luft zu Untersalpetersäure wird. In obigem Verhältniss: 1 Th. Metall und 3 Th. Säure ist, der Rechnung nach, ein Ueberschuss an Säure; dieser erweist sich aber nothwendig, weil während der Auflösung des Metalls in der Wärme ein Theil davon unzersetzt entweicht. Beim Abdampfen der Solution zur Trockne lässt die neutrale Verbindung die Hälfte ihrer Säure fahren und es hinterbleibt ein basisch salpetersaures Quecksilberoxyd $= 2\,HgO + NO_5$. Dieses enthält in seiner Säure mehr Sauerstoff, als nöthig ist, um eine seinem Oxyde äquivalente Menge Metall vollständig zu oxydiren, denn

1 M.-G. $2\,HgO + NO_5$ und 2 M.-G. Hg bilden:
4 M.-G. HgO und 1 M.-G. NO_3.

Aus diesem Grunde wird, zur Ersparung von Säure, dem trocknen Salze noch so viel Quecksilber zugesetzt, als es bereits enthält. Die beim Erhitzen des Gemenges freiwerdende salpetrige Säure zieht wieder Sauerstoff aus der Luft an und erscheint daher in braungelben Dämpfen. Das Erhitzen selbst muss im Anfange nur mässig betrieben werden, weil sonst leicht ein Theil des beigemengten Quecksilbers als solches entweichen und dadurch ein Verlust entstehen könnte. Die Masse wird gelb, allmählig dunkler und zuletzt beinahe schwarz, nimmt aber beim Erkalten die dem reinen Oxyde eigene ziegelrothe Farbe an; gewöhnlich sieht man darin noch einzelne gelbe Körner eines überbasischen

Salzes $= 4\,HgO + NO_5$. Die allerletzten Spuren Salpetersäure lassen sich nur schwierig und mit Gefahr, einen kleinen Theil Oxyd zu reduciren, austreiben; wenn daher das Pulver bis zu dem angegebenen Zeitpunkte erhitzt worden ist, so lässt man erkalten, und nimmt den etwa noch vorhandenen, jedenfalls aber höchst unbedeutenden Antheil Säure durch Kochen mit einer schwachen Auflösung von Soda hinweg.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete Quecksilberoxyd bildet ein ziegelrothes krystallinisches Pulver, welches geruchlos ist, aber einen schwachen eckelhaft metallischen Geschmack besitzt. In der Hitze nimmt es eine dunkle, fast schwarze Farbe an, wird aber beim Erkalten wieder ziegelroth; stärker erhitzt zerfällt es in Sauerstoff und Metall. In Wasser löst es sich spurweise auf, in Weingeist nicht, in Salzäure sowie Salpetersäure dagegen leicht. Eine Verunreinigung mit Salpetersäure (oder vielmehr mit überbasischem Salze) erkennt man häufig schon an den eingemengten gelben Körnern, bestimmter aber durch Kochen mit einer Auflösung von Soda, Filtriren, Uebersättigen des Filtrats mit Schwefelsäure, Zusatz eines Tropfens Indigosolution und Erwärmen, wenn dadurch letztere entfärbt wird. Die Soda entzieht nämlich dem überbasischen Salze die Säure, Schwefelsäure macht die Salpetersäure wieder frei, und letztere wirkt nun auf den Indigo zerstörend ein. Zuweilen kommt auch das Präparat verfälscht in den Handel. Cinnober dürfte man nicht wohl darin vermuthen, denn der reine Cinnober steht im Preise beinahe ebenso hoch wie das Oxyd; Erhitzen auf Kohle würde übrigens die Anwesenheit des erstern durch den sich entwickelnden Geruch nach schwefliger Säure leicht verrathen, denn der Cinnober zerfällt dabei in Metall und Schwefel, und letzterer verwandelt sich durch den Sauerstoff der Luft in schweflige Säure. Ausserdem besteht die beste Probe, die Reinheit des Oxydes zu erfahren, darin, dass man es in einer kleinen Retorte oder in einem porcellanenen Tiegel zum Glühen erhitzt, wobei kein Rückstand (Mennige, Ziegelmehl) bleiben darf. Die Mennige erkennt man beim Schütteln mit Salpetersäure an dem sich bildenden dunkelbraunen Absatze von Bleisuperoxyd $= PbO_2$; die Mennige besteht nämlich aus Pb_3O_4 und zerfällt durch Salpetersäure in auflösliches Oxyd und unauflösliches Superoxyd.

1 M.-G. Pb_3O_4 und 2 M.-G. NO_5 bilden:
2 M.-G. $PbO + NO_5$ und 1 M.-G. PbO_2.

Ziegelmehl wird von der Salpetersäure auch nur theilweise aufgelöst, der grösste Theil aber bleibt als ein *rothes* (eisenhaltiges) Pulver zurück. Erhitzt man Quecksilberoxyd, in welchem alle drei Verfälschungen zugegen sind, auf Kohle vor dem Löthrohre, so entweicht das reine Oxyd nebst dem Cinnober unter Verbreitung schwefligsaurer Dämpfe, die Mennige reducirt sich zu Metallkügelchen, und das Ziegelmehl bleibt als solches auf der Kohle liegen.

Hydrargyrum oxydatum sulphuricum.

(Neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd.)

Formel: $HgO + SO_3$.

Bereitung. 6 Theile Quecksilber, $3^1/_3$ Theile conc. Schwefelsäure, 3 Th. Wasser und 4 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. digerire man zusammen in einem gläsernen Kolben auf dem Sandbade so lange, als noch braungelbe Dämpfe entweichen, leere den Kolben in eine porcellanene Schale aus, stelle letztere auf freies, jedoch nicht zu starkes Feuer, und verdunste unter beständigem Umrühren bis zur Trockne und bis keine sauren Dämpfe mehr fortgehen. Die trockne weisse Salzmasse bewahre man in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Sie wird fast 9 Theile betragen.

Vorgang. Man vergleiche den Artikel „Cupr. oxydat. sulph." Auf dieselbe Weise wie dort werden hier aus

3 M.-G. Hg, 3 M.-G. SO_3 und 1 M.-G. NO_5 gebildet:

3 M.-G. $HgO + SO_3$ und 1 M.-G. NO_2.

3750 Th. Quecksilber erfordern also 1839 Th. Schwefelsäure-Hydrat und 2500 Theile Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. Zur Entfernung des kleinen Ueberschusses von Schwefelsäure, sowie des Wassers wird die Salzmasse zur Trockne verdunstet.

In Bezug auf die (gewöhnlich befolgte) Darstellung dieses Präparats ohne Anwendung von Salpetersäure verweise ich gleichfalls auf das bei „Cupr. oxyd. sulphuricum" Gesagte.

Prüfung. Das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd ist ein weisses krystallinisches Pulver, ohne Geruch, von scharfsalzigem, ekelhaft metallischem Geschmack. In der Hitze wird es gelb, dann braun, nimmt aber beim Erkalten die vorige weisse Farbe wieder an; erhitzt man stärker, so schmilzt es zu einem braunen

Liquidum, und verflüchtigt sich vollständig zu einem weissen krystallinischen Sublimat. Bei dieser Sublimation wird indessen ein kleiner Theil des Salzes in Schwefelsäure und Oxyd zerlegt, welches letztere wiederum in Sauerstoff und Metall zerfällt, daher der Sublimat (von dem anhängenden Metall) stellenweise einen Stich ins Graue zeigt. Wasser verwandelt das Salz sogleich in basisches, welches sich abscheidet, und in saures, welches aufgelöst bleibt.

4 M.-G. $HgO + SO_3$ bilden:

1 M.-G. $3\ HgO + SO_3$ und 1 M.-G. $HgO + 3\ SO_3$.

Dieses basische Salz $= 3\ HgO + SO_3$ ist der sogenannte mineralische Turpeth (Turpethum minerale, Hydrargyrum subsulphuricum), welcher also durch Behandeln (Kochen) des neutralen Salzes mit Wasser, Auswaschen und Trocknen bereitet wird. Ein hell citronengelbes, geschmackloses, in Wasser spurweise auflösliches Pulver. In der Hitze zerfällt es in neutrales Salz und Oxyd und verflüchtigt sich vollständig; der Sublimat sieht, wegen eingemengten Metalls, nicht ganz weiss, sondern grauweiss aus.

Hydrargyrum oxydulatum purum.

(Mercurius cinereus Moscati. Reines Quecksilberoxydul.)

Formel: Hg_2O.

Bereitung. 1 Theil feinpräparirten (am besten auf nassem Wege bereiteten) Calomel übergiesse man in einem porcellanenen Mörser mit 1 Theil ätzender Kalilauge von 1,333 spec. Gew., welche zuvor mit 3 Th. Wasser verdünnt worden ist, reibe alles $^1/_2$ Stunde lang anhaltend durcheinander, bringe es auf ein Filtrum, wasche den Rückstand unter möglichster Abhaltung des Lichts so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende keine alkalische Reaction mehr zeigt, trockne ihn bei gewöhnlicher Temperatur und bewahre ihn in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Man erhält von 1 Th. Calomel $^6/_7$ Theile Quecksilberoxydul.

Vorgang. Quecksilberchlorür und ätzendes Kali tauschen gegenseitig ihre Bestandtheile aus, und bilden Quecksilberoxydul und Chlorkalium.

1 M.-G. Hg_2Cl und 1 M.-G. KO bilden:
1 M.-G. Hg_2O und 1 M.-G. KCl.

2943 Theile Calomel bedürfen also 590 Theile Kali oder 2269 Th. Kalilauge von 1,333 spec. Gew. (worin gegen 26 Proc. reines Kali); ein Ueberschuss von letzterer ist aber nothwendig, weil sonst die Zersetzung des erstern nicht vollständig erfolgt; auch muss der Calomel aufs feinste präparirt seyn, daher der auf nassem Wege bereitete hier den Vorzug verdient. Ferner ist jede Art von Erwärmung sorgfältig zu vermeiden, denn das Oxydul zerfällt dadurch in Oxyd und Metall. Ungeachtet aller Vorsicht zersetzt sich aber dennoch eine kleine Portion des Oxyduls, und die anfangs schwarze Farbe desselben bekommt während des Auswaschens und Trocknens einen Stich ins Grünliche.

Prüfung. Das reine Quecksilberoxydul sollte eigentlich schwarz aussehen, gewöhnlich zeigt es aber wegen eingemengten Oxyds einen Stich ins Grüne. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser und Weingeist unauflöslich. In der Hize nimmt es anfangs eine röthliche Farbe an, indem es sich vollständig in Oxyd und Metall verwandelt, dann wird es dunkler und verflüchtigt sich, gänzlich in Metall und Sauerstoff zerfallend, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wird das damit geschüttelte Wasser durch salpetersaures Silber weiss getrübt, so hängt dem Präparate Chlorkalium an. Verdünnte Salpetersäure löst es rasch (zuerst das Oxydul und Oxyd, dann das Metall) auf. Mit verdünnter Salzsäure angerieben verwandelt es sich in ein graues Pulver (Gemenge von Calomel und Metall) und giebt das Oxyd ab, welches in der sauren Lösung an dem durch ätzendes Kali entstehenden gelben Niederschlage zu erkennen ist.

Hydrargyrum oxydulatum aceticum.

(Mercurius acetatus. Essigsaures Quecksilberoxydul.)

Formel: $Hg_2O + \bar{A}$.

Bereitung. In einem porcellanenen Mörser reibe man 8 Th. krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul mit 16 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. innig zusammen, schütte alles in einen Glaskolben, setze 60 Th. Wasser hinzu, digerire bei gelinder Wärme bis zur

völligen Auflösung des Salzes, filtrire, verdünne die Solution noch mit ihrem doppelten Gewichte Wasser, und präcipitire sie mit einer Auflösung von essigsaurem Kali. 5—6 Theile des letztern werden dazu hinreichend seyn. Den krystallinischen Niederschlag lasse man bei abgehaltenem Lichte absetzen, sammle ihn auf einem Filter, wasche ihn mit wenig Wasser aus, trockne ihn ohne Anwendung von Wärme und bewahre ihn in einem gegen das Licht geschützten und verschlossenen Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt gegen $7\frac{1}{2}$ Theile.

Vorgang. Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul bedarf, um vollständig in Wasser aufgelöst zu werden, eines Zusatzes von etwas freier Salpetersäure (s. Hydrarg. oxydul. nitr.). Essigsaures Kali erzeugt in dieser Lösung einen voluminösen weissen schuppigen Niederschlag von sehr schwerlöslichem essigsaurem Quecksilberoxydul, während das salpetersaure Kali vollständig in der überstehenden Flüssigkeit bleibt.

1 M.-G. $Hg_2O + NO_5 + 2\ HO$ und 1 M.-G. $KO + \bar{A}$ bilden:
1 M.-G. $Hg_2O + \bar{A}$, 1 M.-G. $KO + NO_5$ und 2 M.-G. HO.

Auf 3500 Theile des Quecksilbersalzes kommen also eigentlich nur 1228 Th. essigsaures Kali; wegen der überschüssig vorhandenen Salpetersäure bedarf man aber weit mehr von letzterm, was zugleich die Bildung freier Essigsäure zur Folge hat. Die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls wird desshalb vor der Fällung stark verdünnt, weil der (sehr voluminöse) Niederschlag sich sonst nicht gut absetzen, und ein anhaltendes Auswaschen auf dem Filter erfordern würde.

Prüfung. Das essigsaure Quecksilberoxydul bildet feine, silberglänzende, weich und fettig anzufühlende Schuppen, die kaum merklich nach Essigsäure riechen und schwach metallisch schmecken. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt es, entbindet Essigsäure, schwärzt sich unter gleichzeitiger Ausstossung von verschiedenen Zersetzungsproducten der noch rückständigen Säure, zu denen noch der Sauerstoff des Quecksilberoxyduls tritt (Kohlenwasserstoff, Kohlensäure, Aceton) und hinterlässt Kohle und metallisches Quecksilber, welches letztere endlich ebenfalls entweicht. Geschieht die Erhitzung an offener Luft, so verbrennt auch die Kohle und es darf mithin kein Rückstand bleiben. In Wasser löst es sich sehr schwer, 1 Th. Salz erfordert über 300 Th. kaltes, jedoch weit weniger warmes; die Auflösung reagirt sauer; wird sie gekocht, so zersetzt sie sich in Oxydsalz, welches aufgelöst bleibt

und in Metall, welches sich als ein graues Pulver ausscheidet. Kalter Weingeist greift es nicht an; kochender zerlegt es in auflösliches Oxydsalz und in Metall. Ist das Präparat nicht hinreichend ausgewaschen, so hinterlässt es beim Glühen an der Luft einen Rückstand von kohlensaurem Kali; das vorhandene salpetersaure Kali wird nämlich durch die sich bildende Kohle seiner Säure beraubt, deren Sauerstoff zum Theil an die Kohle tritt und Kohlensäure erzeugt, während Stickoxyd entweicht.

Hydrargyrum oxydulatum nitricum.

(Mercurius nitrosus. Salpetersaures Quecksilberoxydul.)

Formel: $Hg_2O + NO_5 + 2\,HO$.

Bereitung. In einen Setzkolben bringe man 1 Th. Quecksilber und 2 Th. Salpetersäure von 1,17 spec. Gew., bedecke die Mündung des Kolbens mit einem Uhrglas oder Glastrichter, und digerire unter fleissigem Umschütteln in der Kälte so lange, bis keine bräunlich-gelben Dämpfe mehr über der Flüssigkeit wahrzunehmen sind und das Metall fast gänzlich in eine weisse Salzmasse verwandelt worden ist. Zur Sommerzeit stelle man den Kolben während der Digestion in den Keller und in ein Gefäss mit kaltem Wasser. Je nach der Menge der Materialien wird die Digestion in 4—20 Tagen beendigt seyn. Die Salzmasse sammle man auf einem Trichter, dessen Abflussröhre mit einem Glasstöpsel locker verschlossen ist, spüle sie mit etwa halb so viel reinem Wasser ab, als die abgelaufene saure Flüssigkeit betrug, breite sie auf einer flachen Schüssel aus, trockne sie über gelinde erwärmtem Sande aus und bewahre sie in einem mit Glasstöpsel verschlossenen und gegen das Licht geschützten Glase auf. Die Ausbeute beträgt ohngefähr so viel, als Quecksilber in Arbeit genommen war.

Vorgang. Das Quecksilber wird in Berührung mit verdünnter Salpetersäure, auch wenn diese überschüssig vorhanden ist, in der Kälte fast nur in Oxydul verwandelt, welches sich mit einer andern Portion Säure und mit etwas Wasser zu einem schwer löslichen Salze vereinigt. Die dabei auftretenden braungelben Dämpfe sind Untersalpetersäure $= NO_4$, welche sich aus dem durch die Abgabe von Sauerstoff aus der Salpetersäure ge-

bildeten Stickoxyd = NO_2 und aus dem neuerdings hinzukommenden Sauerstoff der Luft erzeugt.

6 M.-G. Hg, 4 M.-G. NO_5 und 6 M.-G. HO bilden:
3 M.-G. $Hg_2O + NO_5 + 2 HO$ und 1 M.-G. NO_2.

7500 Theile Quecksilber sollten also eigentlich nur 2700 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 11250 Theile wasserhaltige von 1,17 spec. Gew. (worin 24 Proc. wasserfreie Säure) bedürfen. Um das neutrale Salz zu erhalten, ist aber ein bedeutender Ueberschuss an Säure nöthig, denn sonst entsteht selbst in der Kälte ein basisches Salz = $3 Hg_2O + 2 NO_5 + 3 HO$. Ungeachtet des grossen Ueberschusses an Säure bleibt aber doch ein, freilich nur kleiner, Theil (ohngefähr $^1/_{10}$) Metall unangegriffen, was sich indessen nicht vermeiden lässt, auch weiter keinen Nachtheil bringt, weil das Salz doch fast immer nur in aufgelöster Form verwendet wird, wobei das Metall durch Filtration leicht zu trennen ist. Versucht man durch Erwärmen des Kolbens, nach vollendeter kalter Digestion, das Metall zu scheiden, so gelingt diess allerdings in so fern, als die Krystalle in der überstehenden Flüssigkeit zergehen und die Metallkügelchen nun in eine Masse zusammenlaufen, von der die Solution leicht abgegossen werden kann. Letztere setzt jedoch in der Kälte gewöhnlich keine Spur mehr von dem frühern Salze ab, man ist daher genöthigt, sie weiter zu verdunsten, erhält dann aber nicht mehr so compakte krystallinische Massen wie zuvor, sondern einen krystallinischen, aus feinen Nadeln bestehenden Brei, worin auch einzelne Parthien eines gelben basischen Salzes = $2 Hg_2O + NO_5 + HO$ zu bemerken sind. Es ist also vorzuziehen, das Salz in dem Zustande, wie es durch die kalte Digestion erhalten wird, aufzubewahren und anzuwenden. Mitunter nimmt die Salzmasse schon während der Digestion hie und da eine gelbe Farbe an, was gleichfalls von der Bildung eines basisch salpetersauren Salzes herrührt; durch Schütteln mit der überstehenden sehr sauren Flüssigkeit vergeht die gelbe Färbung aber wieder.

Aus der Menge des gewonnen werdenden Salzes, welche nicht grösser ist als die des in Arbeit genommenen Metalls, ergiebt sich, dass etwa nur $^5/_7$ des letztern in dem Salze, $^2/_7$ dagegen in der überstehenden Solution enthalten sind. Aus den vorhin entwickelten Gründen ist es aber nicht rathsam, diese Solution noch durch Abdampfen auf Oxydulsalz zu benutzen, son-

dern man bringe sie nebst dem Waschwasser zur Trockne und gewinne daraus Quecksilberoxyd (s. Hydrarg. oxyd. rubr.).

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete salpetersaure Quecksilberoxydul bildet weisse, schwere, aus durchsichtigen vier- bis sechsseitigen Säulen bestehende Krystallgruppen, zwischen denen hie und da ein Quecksilberkügelchen eingeschlossen ist, röthet stark das Lackmuspapier, riecht in Masse ganz schwach nach Salpetersäure und schmeckt herbe scharf, hintennach eckelhaft metallisch. Dem Sonnenlichte längere Zeit ausgesetzt, verändert es sein äusseres Ansehen nicht merklich, möchte daher wohl in dem Verhalten zum Lichte die beständigste aller Quecksilberverbindungen seyn. In der Hitze schmilzt es, entwickelt Wasserdampf, braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure und hinterlässt reines Quecksilberoxyd, welches endlich, in Metall und Sauerstoff zerfallend, ohne Rückstand verdampft. Mit Hülfe von ohngefähr $^1/_8$ seines Gewichts Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. löst es sich (bis auf die etwa eingemengten Quecksilberkügelchen) vollständig in Wasser auf. Reines Wasser dagegen bewirkt eine Zerlegung des Salzes; gewöhnlich nimmt man an, es zerfalle dabei in basisches und saures Salz, der Vorgang ist aber, wie auch schon H. Rose gefunden hat, ein ganz anderer, es entsteht nämlich Oxydsalz und Metall. Kocht man nämlich das Salz mit Wasser, so färbt es sich schmutzig gelb, indem das Oxydul eines Theils desselben Metall und Oxyd bildet, welches letztere einen kleinen Theil der Säure zurückhält und den (gelben) sogenannten Salpeterturpeth $= 4\ HgO + NO_5$ erzeugt, während die übrige in Freiheit gesetzte Säure einen Theil des noch unzerlegten Oxydulsalzes (nebst Spuren von Oxyd) in den auflöslichen Zustand versetzt. Der schmutzig gelbe Körper ist also ein Gemenge von Metall, überbasischem Oxydsalz und unzerlegtem Oxydulsalz, und in Auflösung befindet sich saures salpetersaures Oxydul nebst Spuren von Oxyd. Giesst man die saure Flüssigkeit ab und kocht man den gelben Körper neuerdings mit Wasser, so wird er endlich grau, indem das noch unzerlegte Oxydulsalz dieselbe Zersetzung, wie zuvor, erleidet, und das überbasische Oxydsalz zuletzt alle seine Säure verliert; im Rückstand befindet sich dann metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd. Kaltes Wasser verhält sich wie kochendes, wirkt aber weit langsamer als dieses.

Hydrargyrum oxydulatum nitricum ammoniatum.

(*Mercurius solubilis Hahnemanni. Salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak, Hahnemann's auflösliches Quecksilber.*)

Formel: $(Hg_2O + NO_5) + NH_2Hg_2, + xHg,$
$+ x (HgO + NO_5) + NH_2Hg.$

Bereitung. 8 Theile trocknes salpetersaures Quecksilberoxydul reibe man in einem porcellanenen Mörser mit 16 Th. reinem Wasser, dem 1 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht hinzugemischt worden, an, setze nach und nach noch gegen 60 Th. Wasser hinzu, erwärme das Ganze in einem Glaskolben bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Auflösung, filtrire, wenn es nöthig ist, verdünne die klare Solution mit ihrem achtfachen Gewichte Wasser, und füge derselben unter beständigem Umrühren eine Mischung von $3^1/_2$ Th. ätzendem Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht und 10 Theilen Wasser hinzu. Nachdem der dadurch entstandene schwarze Niederschlag sich gesetzt hat, dekantire man die überstehende Flüssigkeit, giesse wiederum ebensoviel reines Wasser auf, dekantire nach einiger Ruhe abermals, bringe den Niederschlag auf ein Filtrum, wasche ihn so lange mit Wasser aus, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt, trockne ihn endlich in ganz gelinder Wärme, und bewahre ihn in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Sein Gewicht wird gegen $3^1/_2$ Theile betragen.

Vorgang. Kommt eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit ätzendem Ammoniak in Berührung, so besteht der dabei vorgehende Process wesentlich darin, dass die Hälfte des Quecksilbersalzes zerlegt wird; die Säure geht an die Hälfte des Ammoniaks, welches durch Entziehung von 1 M.-G. Wasserstoff aus der andern Hälfte des Ammoniaks und von dem 1 M.-G. Sauerstoff des Quecksilberoxyduls — also durch Aufnahme von den Elementen eines M.-G. Wasser — zu Ammoniumoxyd geworden ist, und bildet leicht lösliches salpetersaures Ammoniumoxyd. Das eines M.-G. Wasserstoff beraubte Ammoniak — nunmehr Amid $= NH_2$ — tritt an das seines Sauerstoffs beraubte Quecksilber und bildet Quecksilberamidür $= NH_2Hg_2$, und letzteres vereinigt sich mit der andern Hälfte des salpetersauren Quecksilberoxyduls zu dem schwarzen Niederschlage.

2 M.-G. $Hg_2O + NO_5$ und 2 M.-G. NH_3 bilden:
1 M.-G. $NH_4O + NO_5$ u. 1 M.-G. $(Hg_2O + NO_5) + NH_2Hg_2$.

7000 Theile krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul würden also demgemäss 426 Theile wasserfreies Ammoniak oder 4260 Theile wässriges von 0,960 spec. Gewichte (worin 10 Proc. wasserfreies) erfordern. In keinem Falle darf man aber diese Quantität Ammoniak anwenden, sondern die überstehende Flüssigkeit muss immer noch deutlich sauer reagiren, weil das gebildete salpetersaure Ammoniak zersetzend auf den schwarzen Niederschlag einwirkt und ihn grau macht. Das salpetersaure Ammoniak zeigt nämlich ein Bestreben, mit salpetersaurem Quecksilberoxyde ein (dem Alembrothsalz analoges) leicht lösliches Doppelsalz zu bilden, und um diesem Bestreben zu genügen, veranlasst es zunächst den schwarzen Niederschlag, in metallisches Quecksilber und in eine Verbindung von salpetersaurem Quecksilberamid, welche weiss aussieht, zu zerfallen.

1 M.-G. $(Hg_2O + NO_5) + NH_2Hg_2$ bildet:
2 M.-G. Hg und 1 M.-G. $(HgO + NO_5) + NH_2Hg$.

Nun zerlegt sich das salpetersaure Ammoniak unter Mitwirkung von 1 M.-G. Wasser (d. h. das salpetersaure Ammoniumoxyd) mit der weissen Verbindung in freies Ammoniak, welches entweicht, und in salpetersaures Quecksilberoxyd.

1 M.-G. $(HgO + NO_5) + NH_2Hg$ und 1 M.-G. $NH_4O + NO_5$ bilden:
2 M.-G. NH_3 und 2 M.-G. $HgO + NO_5$;

und letzteres (das salpetersaure Quecksilberoxyd) vereinigt sich mit 2 andern M.-G. salpetersauren Ammoniaks zu dem erwähnten leicht löslichen Doppelsalze. Am augenscheinlichsten und kräftigsten tritt diese Zersetzung des schwarzen Niederschlags hervor, wenn man denselben geradezu mit einer concentrirten Auflösung des salpetersauren Ammoniaks behandelt; der Niederschlag löst sich dann, besonders beim Erwärmen, unter starker Entwicklung von Ammoniak, bis auf ein geringes graues Pulver von metallischem Quecksilber, vollkommen auf.

Sind die Flüssigkeiten sehr verdünnt, so kann das salpetersaure Ammoniak nicht so energisch wirken, und aus diesem Grunde dürfen sich dieselben nicht in concentrirtem Zustande befinden. Gänzlich lässt sich jedoch die Zersetzung des schwarzen Niederschlags nicht verhindern, weil schon mit jedem Tropfen Ammoniaks die Bedingung dazu (das salpetersaure Ammoniak) ge-

geben ist; der Niederschlag enthält also ausser seinem Hauptbestandtheile, dem salpetersauren Quecksilberamidür = $Hg_2O + NO_5 + NH_2Hg_2$ stets, selbst wenn er noch ganz schwarz aussieht, metallisches Quecksilber und die weisse Verbindung, das salpetersaure Quecksilberamid = $(HgO + NO_5) + NH_2Hg$, eingemengt, aber verhältnissmässig mehr metallisches Quecksilber als die weisse Verbindung, weil letztere zum Theil schon wieder von dem salpetersauren Ammoniak aufgelöst worden ist. Die Zersetzung oder, was dasselbe ist, die Bildung des weissen Körpers nimmt natürlich mit der Vermehrung des Ammoniaks (d. i. mit der Vermehrung des salpetersauren Ammoniaks) zu, und würde man das Alkali bis zur Uebersättigung hinzufügen, so erhielte man, statt eines schwarzen, einen grauen Niederschlag. Daher darf nur so lange Ammoniak zugesetzt werden, als noch ein schwarzer Niederschlag erfolgt; diesen Zweck erreicht man aber, wenn man auf 8 Theile salpetersaures Quecksilberoxydul nicht mehr als höchstens $3^1/_2$ Th. Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht nimmt.

In den Waschwässern befindet sich, wie aus der Ausbeute ersichtlich ist, wenigstens noch die Hälfte des in dem angewandten salpetersauren Quecksilberoxydul enthaltenen Metalls; um dasselbe wieder zu gewinnen, präcipitire man mit Aetzkalilauge, sammle den dadurch entstandenen Niederschlag, und verwende ihn zu Quecksilberoxyd, zu welchem Zwecke man ihn mit Salpetersäure behandelt, die Masse eintrocknet und erhitzt (s. Hydr. oxyd. rubr.).

Prüfung. Der Hahnemann'sche Quecksilberniederschlag ist ein sammtschwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, in welchem unter starker Vergrösserung Kügelchen von metallischem Quecksilber wahrzunehmen sind. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt färbt er sich, ohne zu schmelzen, gelb, dann braunroth und verflüchtigt sich endlich vollständig; die dabei auftretenden Zersetzungsprodukte sind: Wasser, Stickoxyd und metallisches Quecksilber.

1 M.-G. $(Hg_2O + NO_5) + NH_2Hg_2$ bildet:
2 M.-G. HO, 2 M.-G. NO_2 und 4 M.-G. Hg.

Der Sublimat sollte also eigentlich grau aussehen; durch das gleichzeitig aufsteigende Stickoxyd aber, welches sogleich wieder aus der Luft Sauerstoff anzieht und Untersalpetersäure bildet, erleidet das bereits aufgestiegene Quecksilber wieder eine ziemlich vollständige Oxydation, zeigt sich daher als ein bräunlich- und röthlichgelber Beschlag in der Röhre, und ein in die Röhre ge-

steckter Streifen Lackmuspapier wird stark geröthet. In Wasser und Weingeist löst sich das Präparat nicht auf. In (etwa 20 Th.) conc. Essigsäure muss es sich beim Erhitzen, bis auf das metallische Quecksilber (welches über 20 Proc. betragen kann), vollständig auflösen; die Solution setzt in der Kälte silberglänzende Blättchen von essigsaurem Quecksilberoxydul ab. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. löst es, anfangs mit Zurücklassung der weissen Verbindung (s. oben), bei längerer Einwirkung in der Hitze aber vollständig auf. Aetzende Kalilauge entwickelt daraus Ammoniak. — Sieht das Präparat grau aus, so war bei dem Präcipitiren zu viel Ammoniak angewandt worden und es enthält in diesem Falle eine überwiegende Menge der weissen Verbindung. Eine etwaige Verfälschung mit schwarzem Schwefelquecksilber giebt sich auf glühenden Kohlen durch den Geruch nach schwefliger Säure zu erkennen.

Hydrargyrum oxydulatum phosphoricum.

(Phosphorsaures Quecksilberoxydul.)

Formel: $2\,Hg_2O + PO_5$.

Bereitung. Eine auf die im vorigen Artikel angegebene Weise bereitete und verdünnte Auflösung von 8 Theilen salpetersaurem Quecksilberoxydul versetze man so lange mit einer Auflösung von krystallisirtem phosphorsaurem Natron, als dadurch ein Niederschlag entsteht (wozu gegen 5 Th. nöthig seyn werden), wasche diesen sorgfältig mit Wasser aus (bis letzteres nicht mehr sauer reagirt), trockne ihn in gelinder Wärme und bewahre ihn in einem gegen das Licht geschützten Gefässe auf. Er wird beinahe 7 Theile wiegen.

Vorgang. Das salpetersaure Quecksilberoxydul und das phosphorsaure Natron tauschen ihre Bestandtheile gegenseitig aus, phosphorsaures Quecksilberoxydul fällt zu Boden und salpetersaures Natron bleibt aufgelöst.

2 M.-G. $Hg_2O + NO_5 + 2\,HO$ und 1 M.-G. $(2\,NaO + HO + PO_5) + 24$ Aq bilden:

1 M.-G. $2\,Hg_2O + PO_5$, 2 M.-G. $NaO + NO_5$ u. 27 M.-G. HO.

7000 Theile salpetersaures Quecksilberoxydul erfordern also 4488 Theile krystallisirtes phosphorsaures Natron. Wegen der

überschüssigen, zur vollständigen Auflösung des Quecksilbersalzes in Wasser nothwendigen Salpetersäure reagirt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sauer.

Prüfung. Das phosphorsaure Quecksilberoxydul ist ein weisses, feinkrystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver. In der Hitze schmilzt es, entwickelt Sauerstoff und metallisches Quecksilber, und hinterlässt eine farblose glasartige Masse, welche die Phosphorsäure nebst einer geringen Menge Quecksilber enthält. In Wasser ist es unlöslich; Salpetersäure löst es in der Hitze vollständig auf.

Hydrargyrum sulphuratum nigrum.

(Aethiops mineralis. Schwarzes Schwefelquecksilber, Mineralischer Mohr.)

Formel: Hg, S + xS.

Bereitung. Gleiche Theile Quecksilber und gewaschene Schwefelblumen reibe man in einem porcellanenen Mörser, unter zuweiligem Zutröpfeln von Wasser, so lange zusammen, bis das Ganze ein grauschwarzes Pulver darstellt, und mit der Lupe weder Schwefel noch Quecksilber mehr darin zu bemerken ist. Die Arbeit lässt sich bedeutend beschleunigen, wenn man, statt des Wassers, verdünntes Schwefelammonium anwendet.

Einige Pharmakopöen lassen das Pulver während des Zusammenreibens erwärmen, wodurch die Vereinigung schneller erfolgt; andere schreiben sogar vor, beide Theile durch Schmelzen zu verbinden. Diese verschiedenen Modificationen sind indessen von Einfluss auf die chemische Constitution des Präparats, und man muss sich daher bei der Darstellung desselben genau an die Vorschrift der Landes-Pharmakopöe halten.

Vorgang. Beim Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel erfolgt schon in gewöhnlicher Temperatur eine theilweise chemische Vereinigung beider, die durch Zutröpfeln von Wasser, mehr aber noch durch Schwefelammonium befördert wird, indem letzteres, noch Schwefel aufnehmend, diesen nur in *flüssiger* Form dem Quecksilber darbietet. Die vorgeschriebenen Gewichtstheile enthalten aber einen bedeutenden Ueberschuss an Schwefel, denn das höchste Schwefelquecksilber besteht aus gleichen M.-G. beider = HgS, oder aus 1250 Quecksilber und 200 Schwefel. Die übrigen 1050 Th.

Schwefel müssen daher jedenfalls als eingemengt betrachtet werden, und selbst von jenen 200 Th. Schwefel kann man annehmen, dass sie wenigstens zum Theil, nicht das höchste Schwefelquecksilber, sondern das niedrigste = Hg_2S darstellen, oder mit andern Worten, dass 1250 Th. Quecksilber weniger als 200 Th. Schwefel gebunden enthalten. Betrachtet man nämlich das Präparat, wenn es mit Hülfe der Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr erkennen lässt, unter dem Mikroskop, so findet man es der Hauptmasse nach aus grauschwarzen Kügelchen bestehend, in welchem einzelne glänzende Theilchen — metallisches Quecksilber — zerstreut liegen. Die grauschwarzen Kügelchen verdanken ihre Farbe der chemischen Verbindung von Quecksilber mit Schwefel — HgS oder Hg_2S —; diese Verbindung ist aber nur eine oberflächliche, denn im Innern der Kügelchen befindet sich freier Schwefel. Die gelben Kügelchen der Schwefelblumen haben sich also mit einer Kruste von Schwefelquecksilber umgeben, die einmal gebildete Kruste schützt den Kern, daher das übrige, noch frei vorhandene Quecksilber, ungeachtet des fortdauernden Reibens, theils als solches in dem Pulver verbleibt, theils die Verbindung HgS in Hg_2S verwandelt. — Steigert man die Temperatur, so wird um so weniger freies Quecksilber bleiben, weil der Schwefel sich erweicht und dem Metall leichter den Zutritt verschafft. Immerhin aber, selbst wenn man den Schwefel schmilzt, besteht das Präparat neben Schwefelquecksilber noch aus freiem Schwefel, dessen Farbe nur durch die des Schwefelquecksilbers verdeckt wird.

Prüfung. Der mineralische Mohr ist ein schweres, schwarzes, ein wenig in's Graue spielendes, geruch- und geschmackloses Pulver. Es löst sich weder in Wasser, noch in Salzsäure oder verdünnter Salpetersäure; letztere nimmt höchstens eine geringe Menge nicht gebundenen Quecksilbers auf. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, verliert es zuerst Schwefel, welcher theils sich in dem kältern Theile der Röhre ansetzt, theils durch den gegenwärtigen Sauerstoff der Luft zu schwefliger Säure verbrennt, dann sublimirt Schwefelquecksilber und legt sich als eine glänzende eisengraue Masse an, welche durch Reiben roth wird; bleibt ein Rückstand, so war das Quecksilber oder der Schwefel nicht rein. Mit einer 4—5 mal (linearisch) vergrössernden Lupe dürfen in dem Präparate keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden.

Durch Vermengen mit gleichen Theilen feinpräpa-

rirtem Schwefelantimon (Antimonium crudum) erhält man das Hydrargyrum stibiato-sulphuratum (Aethiops antimonialis).

Hydrargyrum sulphuratum rubrum.

(Cinnabaris. Rothes Schwefelquecksilber, Cinnober.)

Formel: HgS.

Bereitung. 12 Theile Aetzkalilauge von 1,333 spec. Gew. bringe man in einem gusseisernen Kessel zum Sieden, setze unter beständigem Umrühren so lange gepulverten Schwefel hinzu, bis derselbe nicht mehr aufgelöst wird (etwa $4\frac{1}{2}$ Th. des letztern reichen dazu aus), giesse die dunkelgelbe Solution von dem am Boden liegenden Schwefel ab, verdünne sie wieder so weit, bis das verdunstete Wasser ersetzt ist, und filtrire sie, wenn es nöthig seyn sollte. Nachdem die Solution vollständig erkaltet ist, giesse man sie in ein starkes Glas, welches aber nur zu $\frac{4}{5}$ davon angefüllt werden darf, setze ihr 8 Theile Quecksilber hinzu, verschliesse das Glas mit einem Korkstöpsel und Blase auf's sorgfältigste und schüttle das Ganze so lange durcheinander, bis das Metall in ein feurig rothes Pulver verwandelt ist. Die Dauer des Schüttelns richtet sich natürlich nach der Quantität des Materials. Bei nur einigermaassen bedeutenden Mengen würden aber die Kräfte der Arme bald ermüden und die Vollendung der Operation sehr in die Länge ziehen; man bedient sich daher am besten einer mechanischen Kraft, z. B. in einer Sägemühle u. s. w. — kurz, wo ein kräftiges und anhaltendes Schütteln zu erwarten steht. Zu diesem Zwecke muss das Glas mittelst Sägespänen in eine Kiste gut eingepackt, und diese durch Schrauben an den auf und ab sich bewegenden Balken u. s. w. befestigt werden. Der Sicherheit wegen ist es anzurathen, nicht über $1\frac{1}{2}$—2 Pfund Solution in ein Glas zu geben, also in dem Falle, dass grössere Mengen auf einmal verarbeitet werden sollen, mehrere Gläser zu beschicken. Die Gläser überlasse man wenigstens 24 Stunden lang der schüttelnden Bewegung. — Wenn, wie gesagt, das Quecksilber in ein feurig rothes Pulver verwandelt worden ist, lasse man dasselbe an einem dunkeln Orte absetzen, giesse die überstehende gelbe Flüssigkeit so gut als möglich ab, wasche das

Pulver durch wiederholtes Aufgiessen frischen Wassers, Absetzenlassen und Dekantiren so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt, befreie es endlich durch Schlemmen von den stets beigemengten grauen schweren Theilen, sammle es auf einem Filter und trockne es in gelinder Wärme. Die Ausbeute an reinem Cinnober beträgt ohngefähr so viel, als Quecksilber in Arbeit genommen war.

Den meisten Vorschriften zur Darstellung des Cinnobers auf nassem Wege zufolge soll die Digestion (das Schütteln) in der Wärme vorgenommen werden; ich habe aber auf diese Weise immer ein sehr missfarbiges Präparat erhalten.

Vorgang. Wird ätzende Kalilauge mit überschüssigem Schwefel gekocht, so geben 2 M.-G. Kali ihren Sauerstoff an 2 M.-G. Schwefel ab und bilden 1 M.-G. unterschweflige Säure $= S_2O_2$, welche letztere sich mit 1 M.-G. Kali zu unterschwefligsaurem Kali $= KO + S_2O_2$ vereinigt. Die ihres Sauerstoffs beraubten 2 M.-G. Kali, nun Kalium, nehmen 10 M.-G. Schwefel auf und stellen 2 M.-G. höchstes Schwefelkalium $= KS_5$ dar.

3 M.-G. KO und 12 M.-G. S bilden:

1 M.-G. $KO + S_2O_2$ und 2 M.-G. KS_5.

1770 Theile wasserfreies Kali oder 6730 Theile Kalilauge von 1,333 spec. Gewicht (worin 26,3 Procent Kali) bedürfen also 2400 Theile Schwefel; ein kleiner Ueberschuss des letztern ist aber nothwendig, damit man weiss, wann das Kali nichts mehr aufnimmt. — Die Erfahrung hat nun gezeigt, das das höchste Schwefelkalium fähig ist, fast 2 M.-G. Quecksilber in Cinnober zu verwandeln, also 2 M.-G. Schwefel abzugeben und sich dadurch zu drittem Schwefelkalium $= KS_3$ zu reduciren. 2 M.-G. höchstes Schwefelkalium erfordern mithin fast 4 M.-G. Quecksilber oder 5000 Theile, oder 12 Theile Aetzkalilauge von 1,333 spec. Gew. (nachdem sie durch Kochen mit überschüssigem Schwefel in höchstes Schwefelkalium verwandelt worden sind) 8 Theile Metall. Während des Schüttelns entsteht erst *schwarzes* Schwefelquecksilber (ohne Zweifel anfangs das niedrigste $= Hg_2S$ und nach und nach, durch Aufnahme von mehr Schwefel das höchste $= HgS$), diess nimmt aber allmählig die dem feinpräparirten Cinnober eigene rothe Farbe an. Diese Umwandlung der schwarzen Farbe des höchsten Schwefelquecksilbers in die rothe hat man durch den Uebergang dieser Verbindung aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen erklärt, indem man sich auf die

bekannte Erscheinung stützt, dass der auf trocknem Wege bereitete Cinnober vor der Sublimation (wo er wirklich amorph ist) schwarz, nach der Sublimation hingegen krystallinisch und roth aussieht. Die Ursache des Ueberganges aus dem amorphen Zustande in den krystallinischen möchte ich aber eher allein in der zur Sublimation nöthigen Hitze erkennen, denn der durch Schütteln (auf nassem Wege) bereitete Cinnober zeigt selbst unter starker Vergrösserung kein krystallinisches Gefüge. — Eigenthümlich ist es, dass bei Befolgung des oben angegebenen Mengenverhältniss von Schwefelkalium und Quecksilber, letzteres nie ganz vollständig in Cinnober verwandelt wird, sondern dass ein kleiner Theil desselben als solches im höchst fein vertheilten Zustande dem gebildeten Cinnober beigemengt bleibt. Dieser Uebelstand lässt sich keineswegs durch Verminderung der vorgeschriebenen Quantität Metall beseitigen, ist jedoch in so fern von keiner besondern Bedeutung, als der reine Cinnober durch Schlämmen ziemlich vollständig von dem specifisch schwerern Metall getrennt werden kann. Das dabei zurückbleibende, noch mit etwas Cinnober vermengte Metall wird zu einer nächsten Bereitung aufgehoben. Wegen dieses unvermeidlichen Verlustes beträgt die Ausbeute an Cinnober von 8 Th. Metall nicht $9^1/_4$ Theile, wie man erwarten sollte, sondern nur 8 Theile. —

Die von dem gebildeten Cinnober zuerst abgegossene concentrirte Schwefelkaliumlösung, welche nun, wie schon oben bemerkt, ohngefähr das dritte Schwefelkalium $= KS_3$ ist, kann wiederum zu demselben Zwecke benutzt werden, wenn man sie zuvor durch Kochen mit Schwefel wieder in das fünffache Schwefelkalium verwandelt. Bei diesem Kochen bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher von einer geringen Menge in dem dritten Schwefelkalium aufgelöst gebliebenen Schwefelquecksilbers herrührt.

Prüfung. Der auf nassem Wege bereitete Cinnober bildet ein brennend rothes, sehr zartes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich von der sublimirten und präparirten Verbindung, ausser seiner feurigern Farbe, noch dadurch unterscheidet, dass es selbst unter starker Vergrösserung nichts Krystallinisches zeigt. Am Lichte nimmt er auf der Oberfläche nach und nach einen Stich ins Graue an. Diese Farbenveränderung beruht auf einer Ausscheidung von Quecksilber, welches, nebst dem zugleich freiwerdenden Schwefel, dem übrigen Cinnober beigemengt bleibt. In Wasser, Weingeist, kalter Salpetersäure von

1,2, kalter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure löst er sich nicht auf; heisse Salpetersäure zersetzt ihn, scheidet einen Theil Schwefel ab, verwandelt den andern Theil in Schwefelsäure und bildet schwefelsaures und salpetersaures Quecksilberoxyd; rauchende Salpetersäure verwandelt ihn vollständig in schwefelsaures Quecksilberoxyd. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, nimmt er eine fast schwarze Farbe an und sublimirt, ohne zu schmelzen, vollständig zu einer eisengrauen glänzenden, beim Reiben roth werdenden Masse; etwaige Verfälschungen des Cinnobers, als Mennige, Ziegelmehl, Colcothar bleiben im Rückstande. Giebt dieser Rückstand auf Kohle vor dem Löthrohre ein Bleikorn, so war Mennige zugegen, verändert er sich aber nicht merklich, so ist es Ziegelmehl oder Colcothar.

Inulinum.

(Inulin, Helenin, Dahlin.)

Formel: $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Bereitung. Aus der radix Taraxaci. Eine beliebige Menge frischer (am besten im Herbste gesammelter) Löwenzahnwurzel zerschneide man, digerire sie mit dem doppelten Gewichte Wasser in einer zinnernen oder kupfernen Destillirblase 12 Stunden lang bei einer den Kochpunkt fast erreichenden Temperatur, kolire hierauf noch warm durch dichte Leinwand, wasche die Wurzeln mit etwas warmem Wasser nach, presse sie gut aus, lasse die erhaltenen Flüssigkeiten einige Stunden lang zum Absetzen stehen, giesse sie klar ab, dampfe sie etwa auf den dritten Theil des zur Digestion verwendeten Wassers ein, und stelle sie in einem irdenen oder porcellanenen Geschirr an einen kühlen Ort. Nach mehrern Tagen wird man einen bedeutenden weissen Satz am Boden des Gefässes finden; diesen sammele man auf einem Filter, die überstehende Flüssigkeit aber dampfe man bis zum Sirup ab und lasse sie abermals einige Tage an einem kühlen Orte stehen. Der jetzt ganz erstarrte Sirup setzt beim Verdünnen mit kaltem Wasser gleichfalls noch einen weissen Niederschlag ab, welcher, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, vollkommen weiss wird. Beide Niederschläge nehme man, wenn die anhängende Flüssigkeit meistentheils abgetropft ist, von dem Filter, vertheile sie auf flache Porcellanteller und lasse sie

in ganz gelinder Wärme austrocknen. Die Ausbeute beträgt etwa $^1/_{20}$ vom Gewichte der *frischen* Wurzeln.

Kocht man die auf die beschriebene Weise bereits behandelten Wurzeln noch einmal mit Wasser aus, so bekommt man allerdings noch ein wenig Inulin, welches aber nicht so rein als das erste wird.

In Ermangelung frischer Wurzeln können auch getrocknete genommen werden; jene lieferten mir aber das Inulin reiner und in reichlicherer Menge als diese.

Ist man im Besitze von Georginen- (Dahlien-) Wurzeln, so behandelt man sie (im Herbste gegraben) am besten ebenso wie die Löwenzahnwurzeln, denn durch kaltes Auswaschen (nach Art der Bereitung des gewöhnlichen Stärkmehls) erhält man nur wenig Inulin aus denselben. Indessen hat die Darstellung aus der Georgine keine Vorzüge vor der aus der Löwenzahnwurzel.

Vorgang. Das Inulin befindet sich in der Löwenzahnwurzel im freien Zustande; die im Herbste gegrabene Wurzel enthält weit mehr davon als die vom Frühjahre oder Sommer. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser muss das Ausziehen in der Wärme geschehen, doch ist ein Auskochen durchaus nicht nothwendig; durch das Kochen würde man wohl die Ausbeute an Inulin etwas erhöhen, dagegen aber so viel farbigen Extraktivstoff in den Absud bekommen, dass die Reinigung des Inulins erschwert würde. Der Niederschlag darf nicht auf dem Papiere getrocknet werden, denn er hängt sich zuletzt so fest an, dass er nur schwierig vollkommen davon zu trennen ist. Auch muss das Trocknen nur in gelinder Wärme geschehen, weil er in starker leicht eine Veränderung erleidet.

Prüfung. Das reine getrocknete Inulin stellt hellgraue Stücke von hornartigem Ansehen dar, die aber zerrieben ein ganz weisses Pulver geben. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack. In starker Hitze verwandelt es sich zuerst in eine Art Gummi, bräunt und schwärzt sich dann unter Entwicklung stechender Dämpfe, und verbrennt bei Zutritt der Luft vollständig. Kaltes Wasser löst nur sehr wenig (etwa $^1/_{500}$) davon auf, heisses hingegen mehr als sein eigenes Gewicht; die heiss bereitete Lösung ist schleimig, nicht kleisterartig, und lässt beim Erkalten das meiste Inulin pulverig fallen. Durch Jod färbt es sich gelb, nicht blau.

Jodum bromatum.

(Jodbromid, Bromjod.)

Formel: $JBr_3 + xHO$.

Bereitung. a) *Mittelst Brom.* 1 Theil Jod reibe man mit 3 Theilen Wasser zu einem Brei an, giesse denselben in einen gläsernen enghalsigen Kolben, welcher wenigstens 80 Th. Wasser fasst, setze hierauf 2 Theile Brom hinzu, schüttle bis zur vollständigen Lösung und Vereinigung beider, verdünne die dunkelbraune Lösung noch mit so viel Wasser, dass sie im Ganzen 60 Theile ausmacht, filtrire nöthigenfalls und bewahre sie in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glase an einem dunkeln Orte auf.

b) *Mittelst Bromkalium.* Das Bromjod lässt sich auch auf folgende Weise darstellen. 3 Theile zerriebenes Bromkalium und 1½ Theile Braunstein vermenge man mit einander, schütte das Gemenge in einen Glaskolben mit langem engem Halse, giesse auf dasselbe eine zuvor erkaltete Mischung von 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser, verstopfe sogleich den Kolben mit einem gutschliessenden Korke, in welchen der kürzere Schenkel einer zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre eingefügt ist, verschliesse die Fugen noch mit Kitt und Blase, leite den längern Schenkel der Glasröhre in ein geräumiges Glas, worin sich 1 Theil Jod mit 3 Theilen Wasser abgerieben befinden, unter das Wasser, umgebe das Glas mit kaltem Wasser oder Schnee, und erhitze den Kolben so lange, als sich noch rothe Dämpfe daraus entwickeln. Die dunkelbraune Lösung in dem Glase bringe man, wie oben, durch Zugiessen von Wasser auf 60 Theile u. s. w.

Vorgang. a) Jod und Brom vereinigen sich sehr leicht mit einander; in dem oben angegebenen Verhältnisse 1 : 2 erhält man eine tiefbraune Solution, worin auf 1 M.-G. Jod = 1586 nur um ein Geringes mehr als 3 M.-G. Brom = 3000 enthalten sind, und welche sich mit Wasser beliebig verdünnen lässt. Durch Filtriren werden etwaige Unreinigkeiten des Jods entfernt.

b) Kommen Bromkalium, Braunstein und Schwefelsäure zusammen, so tritt die Hälfte des Sauerstoffs des Braunsteins an das Kalium, das Kali vereinigt sich mit 2 M.-G. Schwefelsäure zu saurem schwefelsaurem Kali, das gebildete Manganoxydul mit 1 M.-G. Schwefelsäure, und das Brom entwickelt sich frei.
1 M.-G. KBr, 1 M.-G. MnO_2 und 3 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:

1 M.-G. $KO + 2 SO_3 + HO$, 1 M.-G. $MnO + SO_3$, 1 M.-G. Br und 2 M.-G. HO.

1490 Theile Bromkalium erfordern also 545 Mangansuperoxyd und 1839 Theile Schwefelsäurehydrat. Vom Braunstein ist aber etwas mehr vorgeschrieben, weil er kein reines Superoxyd ist. Die Quantität Brom von 3 Theilen Bromkalium beträgt 2 Theile, folglich erhält man hier das Bromjod von derselben Zusammensetzung, wie unter a.

Prüfung. Das concentrirte Bromjod ist eine dunkelbraune, das Lackmuspapier bleichende Flüssigkeit von äusserst heftigem Geruche und grosser Flüchtigkeit. Mit der vorgeschriebenen Menge Wasser verdünnt, ist sie dunkelgelb. Von dem ähnlichen Chlorjod unterscheidet es sich durch den mehr an Brom erinnernden Geruch, die bei gleicher Verdünnung mit Wasser dunkler gelbe Farbe, am bestimmtesten aber durch sein Verhalten zu chromsaurem Kali und Schwefelsäure (s. Hydrargyr. bromat.), nachdem man es durch Schütteln mit Aetzkalilauge, Abdampfen und Glühen in Brom- und Jodkalium verwandelt hat. Am Lichte verliert es, gleich dem Chlorwasser, nach und nach seine Wirksamkeit, indem es, wie dieses, das Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff entweicht und dessen Wasserstoff an die beiden Salzbilder tritt.

Jodum chloratum.

(Jodchlorid, Chlorjod.)

Formel: $JCl_3 + xHO$.

Bereitung. Auf die in dem vorigen Artikel angegebene Weise entwickle man Chlor aus einem Gemenge von 1½ Th. Kochsalz, 1½ Theilen Braunstein, 4 Theilen conc. Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser, leite das Gas, wie dort, in 3 Theile Wasser, worin 1 Th. Jod abgerieben ist, und verdünne die braune Flüssigkeit ebenfalls auf 60 Theile.

Vorgang. Derselbe wie bei der Entwicklung des Broms im vorigen Artikel, nur dass hier statt des Kalisalzes saures schwefelsaures Natron im Rückstande bleibt. In 1½ Theilen Kochsalz ist nicht ganz 1 Theil Chlor enthalten, und dieses verhält sich zu 1 Theil Jod wie 3 M.-G. Chlor = 1329 zu 1 M.-G. Jod = 1586.

Prüfung. Das Chlorjod ist dem Bromjod ausserordentlich ähnlich, riecht aber mehr nach Chlor und besitzt im verdünnten Zustande eine etwas hellere Farbe u. s. w.

Kalium.

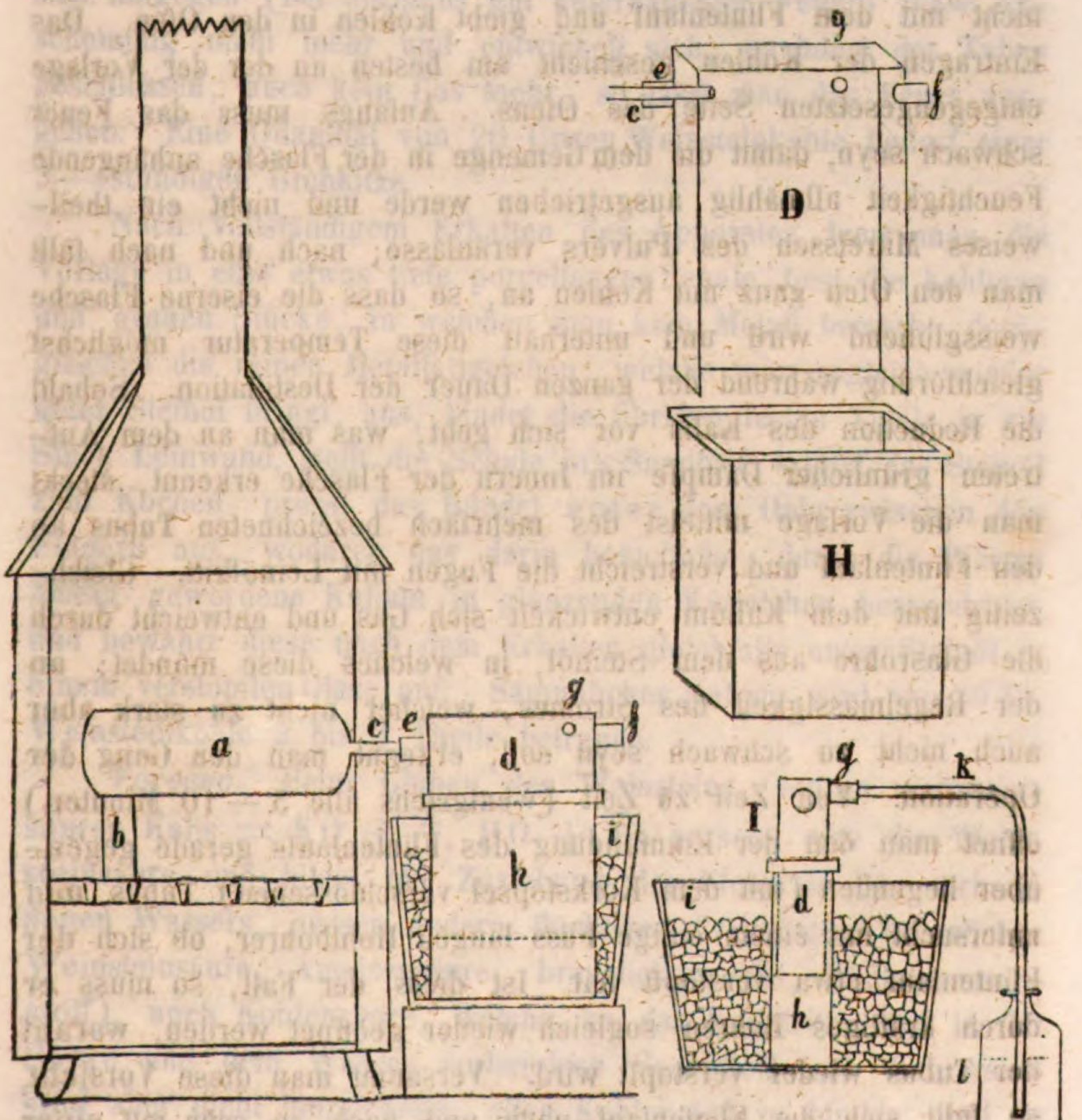
(*Kalium.*)

Formel: K.

Bereitung. Eine beliebige Menge rohen Weinsteins erhitze man in einem bedeckten eisernen Tiegel zwischen Kohlen so lange, als noch Rauch und Flamme aus demselben aufsteigt, nehme hierauf den Tiegel aus dem Feuer und lasse ihn (bedeckt) erkalten. 20 Theile der auf diese Weise erhaltenen Weinsteinkohle (die jedoch das Gewicht von 20 Unzen nicht überschreiten dürfen) reibe man fein, setze 1 Th. feingepulverte und hierauf 2 Th. grobe (Linsen grosse Stücke) Holzkohle hinzu, schütte das Gemenge in eine schmiedeeiserne Flasche*), welche zuvor etwa $^1/_4$ Zoll dick mit einem Beschlage aus 2 Th. zerstossenen hessischen Schmelztiegeln und 1 Th. weissem Bolus, $^1/_4$ Th. Kuhhaaren und Wasser versehen ist, und vertheile es so, dass es bei horizontaler Lage der Flasche gleichförmig in derselben ausgebreitet ist. Nun schraube man ein schon zuvor eingepasstes 6 Zoll langes Stück eines gewöhnlichen Flintenlaufs in die Mündung der Flasche, umgebe denselben nahe an der Flasche gleichfalls mit dem vorerwähnten Beschlage, und lege die Flasche horizontal in einen gut ziehenden Ofen (ich bediene mich eines inwendig ausgemauerten Windofens, welcher zur Verstärkung des Zuges mit einer Kuppel versehen wird) so ein, dass der hintere Theil durch einen Ziegelstein unterstützt wird, der vordere aber vermittelst des angeschraubten Rohrs, welches man durch ein in der Wand des Ofens befindliches Loch steckt, einen festen Ruhepunkt hat. Das Rohr darf nur etwa 2 Zoll lang aus dem Ofen reichen und die Oeffnung des letztern muss mit Lehm verstrichen werden. Die Vorlage besteht aus 2 rectangulären, etwa 12 Zoll hohen, 6 bis 7 Zoll breiten und 2 bis $2^1/_2$ Zoll dicken Prismen von Kupferblech, welche in einander gesteckt werden können, und von denen das äussere unten und das innere oben geschlossen ist. Das innere Prisma hat oben, nahe am Ende, 3 Tubulaturen, nämlich 2 einander genau gegenüberstehende an den beiden schmalen Seitenflächen, von denen die eine zur Einmündung des Flintenlaufs (der 1 Zoll lang in das Prisma reichen muss) dient, die andere aber mit einem Korkstöpsel verschlossen wird; die dritte Tubulatur befindet sich an einer der

*) Mit Vortheil kann man sich derjenigen bedienen, in welchen das Quecksilber versendet wird.

breiten Seitenflächen ganz in der Nähe des letztgenannten Tubus, und wird gleichfalls durch einen Korkstöpsel verschlossen, in welchem aber eine senkrecht absteigende Glasröhre befestigt ist, deren unteres Ende in eine zu $^2/_3$ mit Steinöl gefüllte Flasche unter den Spiegel des Oeles reicht. Das äussere Prisma wird zu $^1/_4$ seiner Höhe mit Steinöl gefüllt, und, nachdem das innere hineingeschoben, in ein irdenes oder eisernes Geschirr gestellt, welches unten an der Seite mit einer Oeffnung versehen ist. Der Flintenlauf wird (später) in die oben erwähnte Tubulatur der Vorlage vermittelst eines Kittes aus Leinöl und Bolus luftdicht eingefügt. Auch kann man mit demselben Kitte die Fugen zwischen den beiden Prismen verstreichen, damit nicht durch irgend einen Zufall Wasser hineindringt, und das überdestillirte Kalium sich entzündet. Zur Erläuterung des Gesagten folgt hier eine Zeichnung des ganzen Apparates.



a ist die eiserne Flasche in der Lage, welche sie in dem Ofen einnimmt, *b* die Stütze derselben an ihrem hintern Ende, *c* der Flintenlauf, *d* das innere Prisma der kupfernen Vorlage, *e* der Tubus zur Aufnahme des Flintenlaufs, *f* der mit dem Korkstopsel verschlossene Tubus, durch welchen der Bohrer geführt wird, *g* der Tubus, in welchem die Glasröhre befestigt ist, *h* das äussere Prisma der Vorlage, *i* das mit Eis gefüllte Kühlgefäss, *k* die Glasröhre, *l* die gläserne Flasche mit dem Steinöl, in welches die Glasröhre mündet. *D* innere Seitenansicht des innern Prisma, *H* Seitenansicht des äussern Prisma, *J* Ansicht der Vorlage von der schmalen Seite, um die Befestigung der Glasröhre zu zeigen.

Nachdem der Apparat so vorgerichtet ist und die Luta trocken geworden sind, füllt man das Gefäss, in welchem die Vorlage steht, mit Eisstücken ganz an, verbindet die letztere aber noch nicht mit dem Flintenlauf und giebt Kohlen in den Ofen. Das Eintragen der Kohlen geschieht am besten an der der Vorlage entgegengesetzten Seite des Ofens. Anfangs muss das Feuer schwach seyn, damit die dem Gemenge in der Flasche anhängende Feuchtigkeit allmählig ausgetrieben werde und nicht ein theilweises Mitreissen des Pulvers veranlasse; nach und nach füllt man den Ofen ganz mit Kohlen an, so dass die eiserne Flasche weissglühend wird und unterhält diese Temperatur möglichst gleichförmig während der ganzen Dauer der Destillation. Sobald die Reduction des Kalis vor sich geht, was man an dem Auftreten grünlicher Dämpfe im Innern der Flasche erkennt, steckt man die Vorlage mittelst des mehrfach bezeichneten Tubus an den Flintenlauf und verstreicht die Fugen mit Leinölkitt. Gleichzeitig mit dem Kalium entwickelt sich Gas und entweicht durch die Glasröhre aus dem Steinöl, in welches diese mündet; an der Regelmässigkeit des Stromes, welcher nicht zu stark aber auch nicht zu schwach seyn soll, erkennt man den Gang der Operation. Von Zeit zu Zeit (wenigstens alle 5 — 10 Minuten) öffnet man den der Einmündung des Flintenlaufs gerade gegenüber liegenden (mit dem Korkstöpsel verschlossenen) Tubus, und untersucht mit einem einige Fuss langen Hohlbohrer, ob sich der Flintenlauf etwa verstopft hat. Ist diess der Fall, so muss er durch kräftiges Bohren sogleich wieder geöffnet werden, worauf der Tubus wieder verstopft wird. Versäumt man diese Vorsicht, so füllt sich der Flintenlauf nach und nach so sehr mit einer

grauen Masse an, dass er sich endlich ganz verstopft, und ungeachtet aller spätern Anstrengung nicht mehr zu öffnen ist. Es bleibt dann nichts anders übrig als die Arbeit zu unterbrechen. Die Wichtigkeit der hier angedeuteten Vorsichtsmaassregeln wird ein Jeder bald durch die Erfahrung kennen lernen. Fast nicht mindere Aufmerksamkeit erfordert das Abkühlen; Wasser allein reicht dazu nicht aus, sondern man muss sich des Eises bedienen, und dieses, in dem Maasse als es schmilzt und aus der untern Oeffnung des Kühlgefässes abfliesst, erneuern, so dass die Vorlage stets so hoch als möglich davon umgeben ist. Sowie durch den stattfindenden Gasstrom, kann man auch durch den mit dem Korke verschlossenen Tubus erkennen, ob die Destillation beendigt ist oder nicht. Bemerkt man nämlich in der eisernen Flasche noch ein Kreisen grünlicher Dämpfe, so geht noch Kalium über; zeigt sich hingegen (bei übrigens gut unterhaltenem Feuer) diese Erscheinung nicht mehr und entwickelt sich, nachdem der Tubus geschlossen, auch kein Gas mehr, so lässt man das Feuer ausgehen. Eine Quantität von 20 Unzen Weinsteinkohle bedarf einer 3—4stündigen Glühhitze.

Nach vollständigem Erkalten des Apparates leert man die Vorlage in eine etwas tiefe porcellanene Schale, liest die kohligen und grauen Stücke, in welchen man kein Metall bemerkt, dessgleichen die reinen Metallkügelchen, welche man sogleich wieder unter Steinöl bringt, aus, bindet die übrigen festen Theile in ein Stück Leinwand, stellt die Schale in's Sandbad, erhitzt das Steinöl zum Kochen, presst das Bündel unter dem Oele zwischen den Fingern aus, wodurch das darin befindliche, durch die Wärme flüssig gewordene Kalium in glänzenden Kügelchen herausdringt, und bewahrt diese nach dem Erkalten gleichfalls unter Steinöl in einem verstopften Glase auf. Sämmtliches Kalium wird von 20 Th. Weinsteinkohle 2 bis 3 Theile betragen.

Vorgang. Beim Glühen des Weinsteins (sauren weinsteinsauren Kalis $= KO + \overline{T}, HO + \overline{T}$) zersetzt sich die Weinsteinsäure und bildet mit Zuziehung der Elemente des vorhandenen Wassers, ausser andern flüchtigen Produkten (brenzlicher Weinsteinsäure, Ameisensäure, brenzlichem Oel, Kohlenwasserstoff), auch Kohlensäure, welche an das Kali tritt. Der in der Säure und dem Wasser vorhandene Sauerstoff und Wasserstoff sind aber nicht hinreichend, allen Kohlenstoff zu binden, und da auch dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft wenig Zutritt zu

der glühenden Masse gestattet ist, so bleibt ein grosser Theil des Kohlenstoffs als solcher, mit dem neuentstandenen kohlensauren Kali innig gemengt, zurück. Dieser Kohlenstoff, welcher in 20 Theilen der kohligen Masse aus rohem Weinstein etwa 6 Theile beträgt, ist bei der nachherigen Behandlung derselben in der Weissglühhitze (zum Theil) das Reductionsmittel des kohlensauren Kalis, mit dessen Kohlensäure und Sauerstoff er als Kohlenoxydgas entweicht.

1 M.-G. $KO + CO_2$ und 2 M.-G. C bilden:
1 M.-G. K und 3 M.-G. CO.

865 Theile kohlensaures Kali bedürfen also zur vollständigen Reduction nicht mehr als 150 Theile reinen Kohlenstoff, oder 14 Theile des erstern (in 20 Th. Weinsteinkohle enthalten) kaum $2^1/_2$ Theile des letztern. Das entweichende Gas enthält aber auch etwas Kohlenwasserstoff = CH, herrührend von dem mit der Kohle stets in geringer Menge verbundenen Wasserstoff. Der übrige in der Masse vertheilte (behufs der Reduction selbst überflüssige) Kohlenstoff ist aber bei dem Reductionsprocesse nicht minder nothwendig, denn er verhindert das Zusammenschmelzen der Masse, widrigenfalls diese das eiserne Gefäss angreifen und durchdringen würde. Vollkommen möchte er kaum hinreichen, diesen Zweck zu erfüllen, daher setzt man zu grösserer Sicherheit noch etwas feingepulverte Kohle hinzu, und, um dem Gemenge eine gewisse Lockerheit zu ertheilen, nachher noch gröblich gestossene Kohle. Auch der kohlensaure Kalk, welcher sich aus dem weinsteinsauren Kalk des rohen Weinsteins beim Verkohlen erzeugt hat, ist für die Erhaltung des schwarzen Gemenges im lockern pulverigen Zustande nicht nutzlos. Was ausserdem, zum Gelingen der Operation, zu beachten nothwendig ist, wurde schon bei der Bereitung mitgetheilt und bedarf, ebenso wie die weitere Behandlung des Kaliums, keiner weitern Erklärung.

Die Ausbeute (2—3 Theile aus 20 Th. Weinsteinkohle oder 14 Th. kohlensaurem Kali) entspricht, wie man sieht, keineswegs der in letzterm enthaltenen Quantität Kalium. Die Ursache dieses grossen Verlustes liegt theils in der unvollkommenen Reduction, theils in der Bildung einer Verbindung von Kohlenoxyd und Kalium = 3 K + 7 CO, welche in dichten grauen Dämpfen auftritt und während der ganzen Operation hindurch sich zugleich mit dem Kalium entwickelt. Ein Theil dieses Kohlenoxydkaliums verdichtet sich mit Kaliumdämpfen schon in dem Flintenlaufe, und

ist nebst etwas mit herübergerissener Kohle Schuld an dem Verstopftwerden desselben. Der übrige Theil des Kohlenoxydkaliums wird mit in die Vorlage, ja selbst in die Glasröhre (welche dadurch grau und undurchsichtig erscheint) und die damit in Verbindung stehende Glasflasche übergeführt. Wenn es an die feuchte Luft oder ins Wasser kommt, so entstehen daraus nach und nach verschiedene Produkte, welche man also von dem Processe der Bildung des Kaliums selbst wohl unterscheiden muss. Es zersetzt nämlich das Wasser, entwickelt Wasserstoffgas und verwandelt sich zunächst in ein röthliches Salz, rhodizonsaures Kali $= 3\,KO + C_7O_7$.

1 M.-G. 3 K + 7 CO und 3 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $3\,KO + C_7O_7$ und 3 M.-G. H.

Das rhodizonsaure Kali zerfällt wiederum in freies Kali, kleesaures Kali und krokonsaures Kali.

1 M.-G. $3\,KO + C_7O_7$ bildet:

1 M.-G. KO, 1 M.-G. $KO + C_2O_3$ und 1 M.-G. $KO + C_5O_4$.

Prüfung. Das Kalium bildet stark glänzende, dem Quecksilber im Ansehn ähnliche Kügelchen, welche ein spec. Gew. von 0,865 haben. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und schneidbar wie Wachs, schon weit unter dem Kochpunkte des Wassers (bei 55° C.) wird es vollkommen flüssig, in einer der Rothglühhitze nahen Temperatur geräth es in's Kochen und verflüchtigt sich in grünlichen Dämpfen. Hat bei diesem Erhitzen die Luft freien Zutritt, so entzündet es sich und verbrennt mit violettrother Farbe zu Kali. Bei gewöhnlicher Temperatur überzieht es sich an der Luft schnell mit einer grauen Haut, welche von einer anfangenden Oxydation herrührt, und verwandelt sich nach und nach in eine schmierige Masse von ätzendem und kohlensaurem Kali. Im Wasser entzündet es sich mit Heftigkeit, indem es den Sauerstoff desselben aufnimmt und den Wasserstoff frei macht, welcher letztere, von Theilchen Kaliums begleitet, mit violettrother Flamme verbrennt. Selbst unter gereinigtem Steinöl oxydirt es sich nach und nach (durch den Sauerstoff, welcher vermittelst des Oeles aus der Luft hinzugelangt), und überzieht sich mit einer Kruste von Kali.

Kalium bromatum.

(Kali hydrobromicum. Bromkalium, hydrobromsaures Kali.)

Formel: KBr.

Bereitung. a) *Mittelst Kalilauge.* Eine beliebige Menge frisch bereiteter ätzender Kalilauge von 1,333 spec. Gew. giesse man in ein Cylinderglas, und setze unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe Brom in kleinen Portionen so lange hinzu, bis die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr blassgelb, sondern constant (selbst noch nach Verlauf einiger Stunden) röthlich erscheint. 7 Theile Kalilauge von der angegebenen Dichtigkeit erfordern gegen 3 Th. Brom. Nun verdampfe man die Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten krystallinischen Niederschlage in einer porcellanenen Schale zur Trockne, reibe das Salz fein, vermenge es innig mit $^1/_8$ seines Gewichts feingepulverter Holzkohle, trage es nach und nach löffelweise in einen rothglühenden eisernen Tiegel, glühe, nachdem die letzte Portion verpufft ist, die Masse noch $^1/_4$ Stunde lang, nehme hierauf den Tiegel aus dem Feuer, und leere ihn aus. Die erkaltete Masse löse man in ihrem doppelten Gewichte Wasser in der Wärme auf, filtrire die Lösung und stelle sie zum Krystallisiren an einen kühlen Ort. Nach 24 Stunden sondere man die angeschossenen Krystalle von der überstehenden Lauge, und trockne dieselbe in gelinder Wärme, die Lauge aber verdunste man zur Gewinnung des übrigen Salzes. Die allerletzte Mutterlauge verdampfe man, wenn sie stark alkalisch reagiren sollte, zur Trockne und ziehe das noch darin befindliche Bromkalium mit heissem Weingeist von 80% aus. Die Ausbeute wird von 3 Th. Brom $4^1/_2$ Theile betragen.

b) *Mittelst Eisenbromür.* Will man nicht erst Kalilauge bereiten, so kann man auch folgenden sehr praktischen Weg einschlagen. Auf die in dem Artikel „Ferr. bromat." angegebene Weise stelle man sich aus 2 Theilen Brom, 2 Theilen Wasser und 1 Theil Eisen flüssiges Eisenbromür dar, filtrire, wasche noch mit 2 Theilen Wasser nach, erwärme die vereinigten Flüssigkeiten in einer porcellanenen Schale und setze unter Umrühren mit einem Glasstabe nach und nach $1^7/_{10}$ Theile trocknes kohlensaures Kali hinzu. Prüft man nach beendigter gegenseitiger Einwirkung die trübe Masse, so wird man finden, dass sie ganz schwach sauer reagirt; sollte diess wider Erwarten

nicht der Fall seyn, vielmehr das Lackmuspapier blau bleiben und das Curcumapapier sich bräunen, so muss noch ein wenig Eisenbromür bereitet und davon bis zur schwach sauren Reaction hinzugesetzt werden. Hierauf verdampfe man die Masse zur Trockne, glühe den trocknen Rückstand in einem gusseisernen Hafen $^1/_4$ Stunde lang, digerire mit Wasser, filtrire und verdunste zur Krystallisation. Ausbeute wie unter a.

Vorgang. a) Kommt Brom mit einer Auflösung von ätzendem Kali zusammen, so wird letzteres augenblicklich zersetzt; von 6 M.-G. Kali geben 5 M.-G. ihren Sauerstoff an 1 M.-G. Brom ab und verwandeln diess in Bromsäure, welche sich mit dem sechsten M.-G. Kali zu bromsaurem Kali vereinigt, während die 5 M.-G. Kalium, an 5 M.-G. Brom tretend, 5 M.-G. Bromkalium bilden.

6 M.-G. KO und 6 M.-G. Br bilden:
1 M.-G. KO + BrO_5 und 5 M.-G. KBr.

3540 Theile Kali oder 13615 Theile Kalilauge von 1,333 spec. Gew. (worin gegen 26 Proc. reines Kali) erfordern also 6000 Th. Brom. Die Reaction erfolgt unter bedeutender Wärmeentwicklung, daher das Brom nicht auf einmal, sondern nach und nach hinzugesetzt werden muss. Das gebildete Bromkalium, bleibt, so lange die Flüssigkeit warm ist, aufgelöst, das bromsaure Kali aber scheidet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit grösstentheils und zwar als weisses krystallinisches Pulver aus. Die ätzende Kalilauge darf man nicht anders als im frisch bereiteten Zustande anwenden, denn was darin schon kohlensauer vorhanden ist, giebt durch die Einwirkung des Broms die Kohlensäure nur unvollständig ab. Um sicher zu seyn, dass alles Kali an Brom gebunden ist, muss das letztere in geringem Ueberschuss hinzugesetzt werden, doch vermeide man einen grossen Ueberschuss, weil derselbe bei dem nachherigen Abdampfen zur Trockne doch verloren geht. Um das bromsaure Kali ebenfalls in Bromkalium zu verwandeln, wird die trockne Salzmasse mit gepulverter Kohle geglüht; diese entzieht ihm nämlich allen Sauerstoff und entweicht als Kohlenoxydgas.

1 M.-G. KO + BrO_5 und 6 M.-G. C bilden:
1 M.-G. KBr und 6 M.-G. CO.

2090 Theile bromsaures Kali oder 9540 Theile der trocknen Salzmasse (worin 1 M.-G. = 2090 Theile bromsaures Kali und 5 M.-G. = 7450 Th. Bromkalium) bedürfen mithin nur 450 Th.

Kohlenstoff; von der gewöhnlichen Holzkohle muss man aber natürlicherweise mehr nehmen. Die Einwirkung der Kohle erfolgt unter schwacher Verpuffung, und nimmt, auch bei grössern Mengen, im Ganzen nur wenig Zeit in Anspruch.

Gewöhnlich verwandelt man das bromsaure Kali durch blosses Glühen der Salzmasse, ohne Zusatz von Kohle oder auch durch Behandlung der Solution mit Schwefelwasserstoff in Bromkalium. Beide Methoden sind indessen nicht zu empfehlen. Die erste erfordert bis zu dem Zeitpunkte, wo aller Sauerstoff entwichen ist, ein sehr anhaltendes Glühen, wodurch auch leicht etwas Bromkalium mit verflüchtigt werden kann. Bei der zweiten Methode entzieht der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs dem bromsauren Kali den Sauerstoff, bildet Wasser und Schwefel fällt nieder.

1 M.-G. $KO + BrO_5$ und 6 M.-G. HS bilden:
1 M.-G. KBr, 6 M.-G. HO und 6 M.-G. S.

Gleichzeitig bildet sich aber auch etwas Schwefelsäure, indem eine Portion Bromsäure allein mit Schwefelwasserstoff in Conflikt tritt, in Folge dessen schwefelsaures Kali, Bromwasserstoffsäure und Sauerstoff entstehen.

3 M.-G. $KO + BrO_5$ und 3 M.-G. HS bilden:
3 M.-G. $KO + SO_3$, 3 M.-G. HBr und 6 M.-G. O.

Der freigewordene Sauerstoff oxydirt 2 M.-G. des bereits niedergefallenen Schwefels zu Schwefelsäure, welche wiederum eine Portion bromsaures Kali zerlegt, dessen nun in Freiheit gesetzte Bromsäure mit einer neuen Menge Schwefelwasserstoff: Schwefel, Wasser und abermals Bromwasserstoff erzeugt.

6 M.-G. O, 2 M.-G. S und 2 M.-G. $KO + BrO_5$ bilden:
2 M.-G. $KO + SO_3$ und 2 M.-G. BrO_5.

Ferner: 2 M.-G. BrO_5 und 12 M.-G. HS bilden:
12 M.-G. S, 10 M.-G. HO und 2 M.-G. HBr.

b) Eisenbromür und kohlensaures Kali zerlegen sich gegenseitig und bilden Bromkalium und kohlensaures Eisenoxydul:

1 M.-G. FeBr und 1 M.-G. $KO + CO_2$ bilden:
1 M.-G. KBr und 1 M.-G. $FeO + CO_2$.

1000 Theile Brom (= 1350 Th. Eisenbromür) erfordern also 865 Theile kohlensaures Kali, oder 2 Theile Brom $1\frac{7}{10}$ Theile des letztern. Eine Portion der Kohlensäure entweicht sogleich, und verursacht das Schäumen. Der Process wird durch Wärme beschleunigt. Der Grund, warum die Masse eine sehr

schwach saure Reaction behalten, oder mit andern Worten: warum ein sehr kleiner Antheil Eisenbromür unzersetzt bleiben soll, ist, damit man die Gewissheit hat, keinen Ueberschuss an Alkali zugesetzt zu haben und ein neutrales Salz zu bekommen. Beim Eindampfen der grünlichen trüben Masse verwandelt sich alles kohlensaure Eisenoxydul in Oxydhydrat, beim Glühen der trocknen Masse letzteres, sowie die geringe Menge freien Eisenbromürs in wasserfreies Oxyd, von welchem sich das Bromkalium durch Wasser leicht trennen lässt.

Prüfung. Das Bromkalium krystallisirt in weissen Würfeln und Octaëdern, ist luftbeständig, geruchlos und von scharf salzigem, dem Kochsalze ähnlichem, hintennach kühlendem Geschmack. Beim Erhitzen verknistert es wie Kochsalz und schmilzt dann zu einem klaren Liquidum ohne sich zu zersetzen; in starker Rothglühhitze verflüchtigt es sich, jedoch nur langsam. Es löst sich in 4 Theilen kalten und gleichen Theilen kochenden Wassers auf; vom 80 procentigen Weingeist hingegen bedarf es in der Kälte 200, in der Hitze aber nur 16 Theile; die Auflösungen reagiren neutral. Alkalische Reaction deutet auf anhängendes kohlensaures Kali und rührt von der Anwendung nicht frischer Aetzlauge oder eines Ueberschusses derselben oder des kohlensauren Kalis her; in diesem Falle wird das Salz an der Luft feucht und braust mit Säuren. Die Auflösung des Salzes darf auf Zusatz von Salzsäure ihre Farblosigkeit nicht verändern, obwohl Chlorkalium und freie Bromwasserstoffsäure entstehen; färbt sie sich aber sogleich röthlich, so ist bromsaures Kali zugegen. Die gleichzeitig mit der Bromwasserstoffsäure frei werdende Bromsäure zerlegt sich nämlich mit dieser und bildet Wasser und Brom, welches letztere aufgelöst bleibt und die Färbung veranlasst.

5 M.-G. KBr, 1 M.-G. $KO + BrO_5$ und 6 M.-G. HCl bilden:
6 M.-G. KCl, 1 M.-G. HO, 5 M.-G. HBr und 1 M.-G. BrO_5.
Ferner: 5 M.-G. HBr und 1 M.-G. BrO_5 bilden:
5 M.-G. HO und 6 M.-G. Br.

Schwefelsäure wird an dem mittelst Chlorbaryum entstehenden weissen unlöslichen Niederschlage erkannt. Chlorkalium, die gewöhnlichste Verunreinigung, deren Quelle in der Anwendung eines Chlorkalium haltigen Aetzkalis liegt, lässt sich nicht durch salpetersaures Silber entdecken, weil Chlor und Brom davon niedergeschlagen werden und beide Präcipitate in Aetz-

ammoniak (der letztere allerdings etwas schwerer) löslich sind. Am besten bedient man sich daher des in dem Artikel „Hydrargyrum bromatum" mitgetheilten Verfahrens; auf 2 Theile Bromkalium kommen 1 Th. chromsaures Kali und 3 Theile Schwefelsäure. Endlich ist noch der Verunreinigung mit Schwefelkalium zu gedenken, welche stattfindet, wenn das Aetzkali schwefelsaures Kali enthielt; beim Glühen der Salzmasse mit Kohle wird nämlich auch dem schwefelsauren Kali sein Sauerstoff entzogen. Eisenvitriol erzeugt dann in der Auflösung des Salzes einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen. Durch vorsichtigen Zusatz von Eisenbromür lässt sich indessen das Schwefelkalium beseitigen, denn

1 M.-G. KS und 1 M.-G. FeBr bilden:
1 M.-G. KBr und 1 M.-G. FeS.

Kalium cyanatum.

(Kali hydrocyanicum, Kali borussicum purum. Cyankalium, reines blausaures Kali.)

Formel: $K + C_2N = KCy$.

Bereitung. In einen geräumigen Setzkolben, dessen Boden etwa 1 Zoll hoch mit Quarzsand bedeckt ist, wiege man 7 Th. Wasser und unter beständigem Umschütteln 3 Theile concentrirte Schwefelsäure, in einen andern, eben so grossen Kolben eine in der Kälte bereitete und filtrirte Auflösung von 2 Theilen trocknem (aber nicht geschmolzenem) Aetzkali in 10 Theilen Weingeist von 90%, verbinde beide Kolben durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre so mit einander, dass der eine Schenkel derselben mittelst eines gut schliessenden Korkstöpsels etwa 1 Zoll tief in den Hals des ersten, der andere Schenkel aber bis auf den Boden des zweiten reicht, ohne im Halse befestigt zu seyn. Nachdem die saure Mischung erkaltet ist, setze man ihr 4 Theile feinzerriebenes gelbes Blutlaugensalz hinzu, verschliesse den Kolben schnell, erhitze ihn langsam im Sandbade so lange, bis etwa $^1/_3$ seines Inhalts übergegangen ist, während der als Vorlage dienende Kolben beständig kühl gehalten wird, und lüfte dann sogleich den Korkstöpsel oder ziehe die Röhre aus der Flüssigkeit der Vorlage, damit beim Erkalten nichts zurücksteige. Den in der Vorlage

befindlichen weissen Brei bringe man sogleich auf ein Filtrum, wasche, nachdem der flüssige Theil möglichst gut abgelaufen ist, das rückständige Salz noch 2—3mal mit Weingeist von 90% nach, presse es hierauf zwischen Druckpapier, trockne es so schnell als möglich in der Wärme und bewahre es in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt ohngefähr $1\frac{1}{2}$ Theile.

Vorgang. Das reine Cyankalium lässt sich nur durch direkte Vereinigung von reiner Blausäure und reinem Kali darstellen; versucht man aber, die Lösung durch Abdampfen im trocknen Zustande zu erhalten, so zerlegt sie sich selbst bei Abhaltung der Luft zum Theil, entwickelt Ammoniak und hinterlässt ein Gemenge von Cyankalium und ameisensaurem Kali.

1 M.-G. $K + C_2N$ und 4 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $KO + C_2HO_3$ und 1 M.-G. NH_3.

Hat während des Abdampfens die Luft freien Zutritt, so oxydirt sich das Kalium auf Kosten des Sauerstoffs derselben, kohlensaures Ammoniak entweicht und der Rückstand ist ein Gemenge von Cyankalium und kohlensaurem Kali.

1 M.-G. $K + C_2N$, 3 M.-G. HO und 2 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $KO + CO_2$ und 1 M.-G. $NH_3 + CO_2$.

Man muss daher suchen, das Cyankalium gleich nach seiner Entstehung in den unlöslichen Zustand (in die trockne Form) zu bringen, und diess wird ziemlich vollständig erreicht, wenn man die Dämpfe der Blausäure in eine weingeistige Lösung von ätzendem Kali leitet. Das Cyankalium löst sich nämlich in Weingeist nur in sehr geringer Menge auf, und um so weniger, je stärker derselbe ist. Aus diesem Grunde wurde oben 90procentiger vorgeschrieben. Da das Aetzkali, besonders in der Wärme, zersetzend auf den Weingeist wirkt, so muss die Auflösung in der Kälte und erst kurz vor der Anwendung bereitet, auch beim Einleiten der Blausäure in dieselbe auf sorgfältige Abkühlung Bedacht genommen werden. — Was nun die Darstellung der Blausäure selbst betrifft, so verweise ich hinsichtlich des dabei vorgehenden Processes auf Seite 54 dieses Buches. Wie dort (S. 55) angegeben ist, liefern 1920 Theile (4 Unzen) Cyaneisenkalium 311 Theile (311 Gran) Blausäure, welche $\frac{3}{4}$ oder 300 Th. des in dem Cyankalium enthaltenen Cyans entsprechen. Diese 311 Th. Blausäure erfordern 544 Theile reines Kali zur Sättigung, denn 1 M.-G. = 337 Th. Blausäure bilden mit 1 M.-G. = 590 Th.

Kali 1 M.-G. = 815 Th. Cyankalium und 1 M.-G. = 112 Th. Wasser. Das zu der Auflösung in Weingeist zu verwendende Kali darf aber nicht das einfache Hydrat = $KO + HO$ seyn, weil dieses sogleich zersetzend auf den Weingeist einwirkt, sondern dasjenige trockne Kali, welches durch Abdampfen von Kalilauge bis zu dem Punkte, wo eine herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrt, und Ausgiessen bereitet ist. In diesem Zustande enthält es ohngefähr 4 M.-G. Wasser; folglich sind auf 311 Th. Blausäure 960 Th. solchen Kalis nöthig, oder auf 4 Th. Blutlaugensalz beinahe 2 Th. Der kleine Ueberschuss, welcher sich in 2 Th. Kali auf 4 Th. Blutlaugensalz befindet, wird durch das Auswaschen der in der Vorlage nach der Destillation befindlichen Salzmasse mittelst Weingeist entfernt.

Die Ausbeute an Cyankalium sollte beinahe 2 Theile betragen, allein eine gewisse Portion desselben geht dadurch verloren, dass es in Weingeist nicht ganz unlöslich ist. Will man den Weingeist wieder gewinnen, so muss er mit Eisenvitriol versetzt (um das Cyan zu binden) und dann rectificirt werden.

Des geschmolzenen Cyankaliums (s. den folgenden Artikel) kann man sich zur Entwicklung der Blausäure für den vorliegenden Zweck nicht bedienen, weil bei der Zersetzung desselben zugleich Kohlensäure gebildet wird (Seite 56), welche das Cyankalium mit kohlensaurem Kali verunreinigen würde.

Prüfung. Das reine Cyankalium bildet ein schneeweisses, krystallinisches Pulver, ist geruchlos (riecht jedoch an feuchter Luft nach bittern Mandeln) und schmeckt scharf alkalisch, stark nach bittern Mandeln. An der Luft zerfliesst es, zersetzt sich dabei unter Entwicklung von Blausäure und verwandelt sich endlich ganz in kohlensaures Kali.

1 M.-G. KCy, 1 M.-G. HO und 1 M.-G. CO_2 bilden:
1 M.-G. $KO + CO_2$ und 1 M.-G. HCy.

Lässt man die wässrige Solution des Salzes in einer verschlossenen Flasche stehen, so färbt sie sich nach und nach braun und scheidet eine dunkelbraune Masse aus, welche durch Zersetzung der freigewordenen Blausäure in (auflösliches Cyanammonium und) unlösliche stickstoffhaltige Kohle entsteht.

4 M.-G. HCy bilden:
1 M.-G. NH_4Cy und 2 M.-G. C_3N.

In der Hitze schmilzt es, ohne sich (bei abgehaltener Luft) zu zerlegen. — Eine Verunreinigung mit Eisen (Cyaneisen-

kalium) erkennt man durch Zusatz von Kupfervitriollösung, und Behandeln des dadurch erzeugten graugelben Niederschlags mit Salzsäure, wenn derselbe nicht weiss wird und endlich ganz verschwindet, sondern röthlich bleibt. Es bilden sich nämlich Kupfercyanid und (rothbraunes) Kupfereisencyanür (s. Acid. acet.), von denen das erstere durch die Säure anfangs zu (weissem) Kupfercyanür reducirt und dann aufgelöst, das letztere aber durch dieselbe (wenigstens in der Kälte) nicht verändert wird. Enthält es kohlensaures Kali, so giebt es mit einer Auflösung von Chlorcalcium einen weissen Niederschlag, der sich in Säuren unter Brausen löst. Schwefelsaures Kali entdeckt man durch ein Barytsalz an dem in freier Salz- oder Salpetersäure unlöslichen Niederschlage. Um Chlorkalium zu finden, muss das Salz mit Schwefelsäure destillirt und das Destillat, wie bei der Blausäure (S. 59) angegeben, geprüft werden. Von dem folgenden Präparate unterscheidet es sich dadurch, dass es in einem Gasentwicklungspräparate mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, keine Kohlensäure entwickelt.

Kalium cyanatum fusum.

(Geschmolzenes Cyankalium.)

Formel: 7 KCy + 3 (KO + CyO).

Bereitung. 8 Theile gelbes Blutlaugensalz reibe man zu einem feinen Pulver, trockne dasselbe in einem eisernen Gefässe über mässigem Kohlenfeuer vollkommen aus, vermenge es innig mit 3 Theilen reinem kohlensaurem Kali, trage das Gemenge löffelweise in einen schwach rothglühenden hessischen Schmelztiegel oder gusseisernen Hafen, und lasse den Tiegel so lange im Feuer, bis alles vollkommen flüssig geworden ist, und ein hineingetauchter Glasstab oder eiserner Spatel sich mit einer klaren Flüssigkeit überzieht, die beim Erkalten zu einer schneeweissen, nicht mehr gelben, Masse erstarrt. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, hebe man den Tiegel aus den Kohlen, halte ihn noch ein paar Minuten über dem Feuer, damit die in der flüssigen Masse herumschwimmenden schwärzlichen Flocken zu Boden sinken, ohne dass jedoch dieselbe erstarrt, giesse sie von dem Bodensatze klar ab in ein blankes eisernes Geschirr, schlage sie sogleich nach eingetretenem Erstarren in kleinere

Stücke und hebe sie in einem gut verschlossenen Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt 6 bis $6^3/_4$ Theile.

Vorgang. Das durch das Trocknen seines Krystallwassers beraubte gelbe Blutlaugensalz besteht aus $2\,KCy + FeCy$. Beim Zusammenschmelzen mit einer äquivalenten Menge kohlensauren Kalis tritt der Sauerstoff von der Hälfte des Kalis an die Hälfte Cyan des Cyaneisens und bildet Cyansäure, welche sich mit der andern Hälfte Kali zu cyansaurem Kali $= KO + CyO$ vereinigt; das entstandene Kalium geht an die andere Hälfte Cyan des Cyaneisens, bildet Cyankalium, das Eisen scheidet sich metallisch (als grauschwarze Flocken) aus und die Kohlensäure entweicht.

2 M.-G. $2\,KCy + FeCy$ und 2 M.-G. $KO + CO_2$ bilden:
5 M.-G. KCy, 1 M.-G. $KO + CyO$, 2 M.-G. Fe u. 2 M.-G. CO_2.

4610 Theile wasserfreies oder 5285 Theile krystallisirtes (3 M.-G. Wasser enthaltendes) Kaliumeisencyanür erfordern also 1730 Theile kohlensaures Kali, was mit obigem Verhältniss: 8 Th. und 3 Th. nahe übereinstimmt. Die so eben gegebene Erklärung des Processes ist indessen nicht ganz richtig, denn das erhaltene Salz besteht nicht aus 5 M.-G. Cyankalium und 1 M.-G. cyansaurem Kali, sondern, wie ich gefunden habe, ziemlich constant aus 7 M.-G. Cyankalium und 3 M.-G. cyansaurem Kali, hat also die Formel: $7\,KCy + 3\,(KO + CyO)$.*) Die Ursache hiervon liegt offenbar wesentlich darin, dass der grösste Theil der in Freiheit gesetzten Kohlensäure von einem Theile Cyankalium der Hälfte ihres Sauerstoffs beraubt wird und in Folge dessen als Kohlenoxydgas entweicht. Von 2 M.-G. Kohlensäure reduciren sich auf diese Weise $1^3/_5$ M.-G.; denn, denken wir uns (zur Vermeidung von Brüchen) im Anfange 25 M.-G. KCy und 5 M.-G. $KO + CyO$ gebildet, so sind 10 M.-G. Kohlensäure frei geworden, von denen 8 M.-G. die Hälfte ihres Sauerstoffs — also 8 M.-G. — an 4 M.-G. Cyankalium abgeben und 4 M.-G. cyansaures Kali nebst 8 M.-G. Kohlenoxydgas bilden:

8 M.-G. CO_2 und 4 M.-G. KCy bilden:
4 M.-G. $KO + CyO$ und 8 M.-G. CO.

*) Drei zu verschiedenen Zeiten bereitete Salze gaben nämlich, durch Präcipitation mit salpetersaurem Silber, von 20 Gran: 26,4, 26,5 und 26,75 Gr. Cyansilber, Mittel = 26,55 Gran. Diese 26,55 Gr. Cyansilber entsprechen 12,93 Gr. Cyankalium, folglich bleiben von 20 Gran Salz 7,07 Gran für das cyansaure Kali. Die Verbindung $7\,KCy + 3\,(KO + CyO)$ besteht aber in 20 Theilen aus 13,04 KCy und 6,96 $KO + CyO$.

Von 25 M.-G. KCy bleiben also 21 M.-G., und zu 5 M.-G. KO + CyO kommen 4 M.-G.; 21 M.-G. KCy und 9 M.-G. KO + CyO stehen aber in demselben Verhältniss zu einander wie 7 zu 3. Zum Theil mag auch wohl der Sauerstoff der Luft oxydirend auf das Cyankalium einwirken.

Ausser den genannten Produkten bildet sich, wenn das Blutlaugensalz oder das kohlensaure Kali nicht vollkommen wasserfrei waren, auch etwas Ammoniak (s. das vorige Präparat), was während des Schmelzens entweicht und an seinem Geruche erkannt werden kann.

Das zur Schmelzung bestimmte Salzgemenge muss nicht auf einmal, sondern nach und nach in den glühenden Tiegel getragen werden, damit es sich nicht höher anlegt als die flüssige Masse reicht, denn was über diese hinaus an den Wänden des Tiegels hängt, geht als reines Präparat verloren. Die Schmelzung selbst dauert bis zu dem Punkte, wo die Reaction beendigt ist, nur kurze Zeit. Beim Ausgiessen hat man darauf zu sehen, dass keine Eisentheilchen in der Masse hängen bleiben. —

Die Ausbeute, welche von 8 Theilen Blutlaugensalz und 3 Th. kohlensaurem Kali über 7 Theile ausmachen sollte, beträgt niemals so viel, weil ein Theil der Masse im Tiegel hängen bleibt. Um diesen nicht zu verlieren, lauge man den Tiegel mit kaltem Wasser aus, filtrire möglichst schnell, und benutze die Solution zur Darstellung eines andern Cyanmetalls, z. B. des Cyanzinks, indem man eine Auflösung von Zinkvitriol damit präcipitirt. Selten gelingt es aber, eine ganz eisenfreie Solution des Cyankaliums zu bekommen, denn von dem im Tiegel befindlichen metallischen Eisen löst sich schon während des Auslaugens leicht ein kleiner Antheil auf, indem er einer Portion Cyankalium das Cyan entzieht, und mit einer andern Portion Cyankalium Blutlaugensalz bildet, während das in Freiheit gesetzte Kalium durch Wasserzersetzung (wobei Wasserstoff entweicht) in Kali verwandelt wird.

3 M.-G. KCy, 1 M.-G. Fe und 1 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. 2 KCy + FeCy, 1 M.-G. KO und 1 M.-G. H.

Prüfung. Das vorstehende Präparat bildet schneeweisse, feste, auf dem Bruche krystallinische Stücke, welche geruchlos sind, aber einen scharf alkalischen, bittermandelartigen Geschmack besitzen. An der Luft zerfliesst es unter Zersetzung und Entwicklung von Blausäure und kohlensaurem Ammoniak, während

im Rückstande kohlensaures Kali bleibt. Die dabei auftretende Blausäure rührt von der Zersetzung des Cyankaliums her (s. den vorigen Artikel), und das kohlensaure Ammoniak von der Zersetzung des cyansauren Kalis.

1 M.-G. $KO + C_2NO$ und 3 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $KO + CO_2$ und 1 M.-G. $NH_3 + CO_2$.

In verschlossenen Gefässen verhält sich die wässrige Solution ähnlich wie die des reinen Cyankaliums; sie färbt sich nämlich braun und setzt eine kohlige Masse ab. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, entwickeln sich Blausäure und Kohlensäure (daher beim Hineinleiten in Kalkwasser eine Trübung entsteht) und der Rückstand besteht aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak.

1 M.-G. $7\,KCy + 3\,(KO + C_2NO)$, 13 M.-G. SO_3 und 19 M.-G. HO bilden:

10 M.-G. $KO + SO_3$, 3 M.-G. $NH_4O + SO_3$, 7 M.-G. HCy und 6 M.-G. CO_2.

Schwärzliche Punkte in dem Salze sind metallisches Eisen, welche durch unvorsichtiges Ausgiessen hineingekommen; in diesem Falle zeigt die wässrige Solution gewöhnlich einen Stich ins Gelbe (enthält Kaliumeisencyanür) und verhält sich gegen eine Auflösung von Kupfervitriol so, wie das vorige (wenn eisenhaltige) Präparat. Kohlensaures, schwefelsaures und salzsaures Kali werden wie dort erkannt.

Kalium cyanatum ferratum rubrum.

(Kali ferro-borussicum rubrum. Kaliumeisencyanid, rothes Cyaneisenkalium.)

Formel: $3\,KCy + Fe_2Cy_3$.

Bereitung. 2 Theile gelbes Blutlaugensalz löse man in 20 Theilen Wasser auf, und leite in diese Solution so lange einen mässigen Strom von Chlorgas, welches man aus 3 Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht und 1 Th. Braunstein entwickelt, bis eine herausgenommene Probe mit Eisenoxydsalzen keine blaue Trübung oder Färbung mehr, sondern nur eine bräunliche Färbung annimmt. Die dunkelgrüngelb und röthlich gefärbte Solution dampfe man hierauf in einer porcellanenen Schale bis auf $^1/_4$ ihres Gewichts ab, befördere sie zur Krystallisation,

trockne die erhaltenen Krystalle, mit Ausnahme des allerletzten Anschusses, welcher fast nur aus Chlorkalium besteht, in gelinder Wärme und bewahre sie in einem vor dem Lichte geschützten Gefässe auf. Ihr Gewicht wird anderthalb Theile betragen.

Vorgang. Kommt Chlor (über dessen Bildung aus Braunstein und Salzsäure siehe den Artikel „Chlorum aquosum") in die Auflösung des Kaliumeisencyanürs, so trennt es von 2 M.-G. desselben 1 M.-G. Cyankalium, an dessen Kalium es tritt, während das in Freiheit gesetzte Cyan sich mit den beiden M.-G. Eisencyanür zu 1 M.-G. Eisencyanid vereinigt, welches mit den übrigen 3 M.-G. Cyankalium verbunden bleibt.

2 M.-G. $2\,KCy + FeCy + 3\,HO$ und 1 M.-G. Cl bilden:

1 M.-G. $3\,KCy + Fe_2Cy_3$, 1 M.-G. KCl und 6 M.-G. HO.

5285 Theile gelbes Blutlaugensalz erfordern also 443 Chlor, welche 455 Theilen Salzsäure entsprechen, und da bei der Entwicklung des Chlors aus Salzsäure und Braunstein, letzterer die Hälfte des Chlors aufnimmt, so würden 910 Theile wasserfreie oder 3500 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gew. (worin gegen 26 Procent Säure) nöthig seyn. Allein diese Quantität Salzsäure zeigt sich dennoch nicht ausreichend, weil das Gas beim Durchstreichen durch die Auflösung niemals ganz vollständig absorbirt wird, sondern theilweise entweicht; man bedarf vielmehr fast das Doppelte der durch Rechnung gefundenen Quantität Säure, oder auf 2 Theile Blutlaugensalz beinahe 3 Theile Salzsäure (und 1 Th. Braunstein). Bald nachdem die Gasentwicklung begonnen hat, färbt sich die Lösung des Salzes dunkel gelbgrün und wird zuletzt, bei auffallendem Lichte, fast undurchsichtig; in dünnen Schichten gegen das Licht gehalten, erscheint sie dann röthlich. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, muss öfters eine Probe mit einem Glasstabe herausgenommen und mit Eisenoxydsolution auf die angegebene Weise geprüft werden; ein Ueberschuss von Chlor ist nämlich so viel als möglich zu vermeiden, weil dadurch das entstandene Salz neuerdings zerlegt, und eine blaue Verbindung ausgeschieden würde. So lange die Eisenoxydsolution durch die herausgenommene Probe blau wird, ist noch unzersetztes Kaliumeisencyanür vorhanden und die Färbung rührt von Berlinerblau her (Seite 17); färbt sie sich aber bloss etwas dunkler braun, so zeigt diess die vollständige Umwandlung in Kaliumeisencyanid an, und man muss dann mit dem Einleiten des Chlors sogleich aufhören. Die braune Färbung rührt daher, dass das Eisenoxydsalz

ebenfalls in Eisencyanid verwandelt wird, indem seine Säure und sein Sauerstoff an das Kalium treten.

1 M.-G. 3 KCy + Fe_2Cy_3 und 1 M.-G. Fe_2O_3 + 3 SO_3 bilden:
3 M.-G. KO + SO_3 und 2 M.-G. $Fe_2\,Cy_3$.

Die beiden in Freiheit gesetzten M.-G. Eisencyanid bleiben aber aufgelöst und bewirken dadurch die braune Färbung. Man empfiehlt auch wohl Zusatz von Aetzkalilauge während des Verdunstens, um eine kleine Menge Chlor zu sättigen, welche überschüssig in die Lösung gelangt ist, denn ungeachtet aller Vorsicht lässt sich der Zeitpunkt der vollständigen Umwandlung des gelben Salzes in das rothe nicht so genau treffen, dass nicht ein wenig Chlor vorwaltet. Unterlässt man diese Sättigung, so wirkt das freie Chlor zersetzend, und ertheilt, wenn nicht der ersten, doch den spätern Krystallisationen gewöhnlich einen Stich ins Bläuliche oder Grünliche. Allein grösser als dieser Vortheil ist der Nachtheil, den ein Kalizusatz nach sich zieht. Das Kaliumeisencyanid verwandelt sich nämlich bei Gegenwart freier Alkalien wieder in Kaliumeisencyanür; die geringste Menge überschüssig zugesetzter Kalilauge ertheilt daher der Flüssigkeit wieder die Eigenschaft, die Eisenoxydsalze blau zu färben oder zu fällen. Die letzte Mutterlauge giebt ein mit Chlorkalium vermengtes Salz, kann aber als flüssiges Reagens verwendet werden. Das Salz darf man dem Einflusse des Lichts nicht aussetzen, weil es, wie alle dem Eisenoxyde entsprechenden Eisenverbindungen, dadurch eine theilweise Reduction erleidet; das Eisencyanid verwandelt sich also durch Verlust von Cyan in Cyanür, und die Verbindung erhält die Eigenschaft, die Eisenoxydsalze blau zu präcipitiren. Noch mehr ist diese Vorsicht bei der Auflösung des Salzes zu empfehlen.

Prüfung. Das Kaliumeisencyanid bildet rubinrothe rhombische Prismen, mitunter auch, besonders was die letzten Krystallisationen betrifft, gelbrothe oder bronzefarbene Nadeln, ist geruchlos und schmeckt kühlend salzig, hintennach etwas metallisch. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, zerspringen die Krystalle in lauter kleine Stückchen, welche, obwohl etwas schwierig, schmelzen und unter Entwicklung von Cyan eine schwarze Masse zurücklassen, die aus Cyankalium und Paracyaneisen (Eisen mit weniger Cyan als im FeCy) besteht. Es löst sich in $3\frac{1}{2}$ Theilen kaltem und in weniger als 2 Theilen kochendem Wasser, nicht in Weingeist auf; die Lösung reagirt neutral. Eine Verunreinigung mit

Kaliumeisencyanür erkennt man an der durch Eisenoxydsalze entstehenden blauen Trübung (S. 17).

Kalium cyanatum sulphuratum.

(Kali sulpho-hydrocyanicum. Schwefelcyankalium.)

Formel: $K + CyS_2$.

Bereitung. 8 Theile gelbes Blutlaugensalz reibe man zu einem feinen Pulver, trockne dasselbe in der Wärme vollständig aus, vermenge es innig mit 3 Theilen kohlensaurem Kali und 6 Theilen Schwefel, trage das Gemenge auf einmal in einen schwach rothglühenden hessischen Schmelztiegel, bedecke denselben mit einem Ziegelsteine, erhitze, wenn die Masse klar und ruhig fliesst, noch eine Viertelstunde lang, und giesse dann auf eine blanke eiserne Platte aus. Nach dem Erkalten pulvere man die schwarze Masse, digerire sie in einem Kolben mit der sechsfachen Menge Weingeist von 80% einige Stunden lang, filtrire, wasche den Rückstand mit Weingeist nach, ziehe von den vereinigten Filtraten den Weingeist wieder ab, nehme das dabei in der Retorte zurückgebliebene Salz in Wasser auf und befördere die Lösung zur Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle trockne man möglichst schnell in gelinder Wärme und bewahre sie in einem gut verschlossenen Gefässe auf. Ihr Gewicht wird 8 Theile betragen.

Vorgang. Durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Kaliumeisencyanür, kohlensaurem Kali und Schwefel bildet sich Schwefelcyankalium, Schwefeleisen, und die Kohlensäure nebst dem Sauerstoff des Kalis (letzterer als schweflige Säure) entweichen.

2 M.-G. $2 KCy + FeCy$, 2 M.-G. $KO + CO_2$ und 17 M.-G. S bilden:

6 M.-G. $K + CyS_2$, 2 M.-G. FeS_2, 2 M.-G. CO_2 u. 1 M.-G. SO_2.

4610 Theile getrocknetes oder 5285 Theile krystallisirtes Blutlaugensalz erfordern also 1730 Theile kohlensaures Kali und 3400 Theile Schwefel. Weingeist zieht aus der Masse nur das reine Schwefelcyankalium, während das Schwefeleisen, etwa unzersetztes Kaliumeisencyanür oder kohlensaures Kali oder überschüssiger Schwefel zurückbleiben.

8 Theile krystallisirtes Blutlaugensalz sollten der Rechnung

gemäss eigentlich über 9 Theile betragen. Das Fehlende ist auf Rechnung der Poren des Tiegels zu setzen, in welche eine nicht unbedeutende Portion hineinzieht.

Prüfung. Das Schwefelcyankalium bildet farb- und geruchlose, dem Salpeter in Gestalt und Geschmack ähnliche Säulen, welche an der Luft zerfliessen. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, schmilzt es ohne sich zu zersetzen. Vom Weingeist wird es, obgleich in etwas geringerer Menge als vom Wasser, aufgenommen; die Lösungen reagiren neutral. Bemerkenswerth ist die bedeutende Kälte, welche das Salz bei seiner Auflösung erzeugt. Mit Eisenoxydsalzen giebt es eine blutrothe Flüssigkeit (s. Bismuthum nitr.); enthält es Kaliumeisencyanür, so entsteht zu gleicher Zeit ein blauer Niederschlag (s. Acid. aceticum).

Kalium fluoratum.

(Kali hydrofluoricum. Fluorkalium, flusssaures Kali).

Formel: KF.

Bereitung. 4 Theile feinzerriebenes Kieselfluorkalium (s. das folgende Präparat) und 5 Theile kohlensaures Kali vermenge man in einer geräumigen platinenen Schale mit Hülfe eines platinenen Spatels mit so viel reinem Wasser, dass ein dünner Brei entsteht, dampfe denselben über Feuer unter beständigem Umrühren zur Trockne ab, wiederhole diess Verdünnen und Abdampfen noch 2 Male, koche dann die Masse mit einer 3 — 4mal grössern Menge Wasser so lange, bis sich keine grossen Blasen an der Oberfläche der Flüssigkeit mehr zeigen, sondern alles ruhig siedet, verdünne hierauf noch mit Wasser und giesse die trübe Flüssigkeit, nachdem sie erkaltet ist, in einen gläsernen Cylinder. Nach erfolgter Klärung trenne man die Solution durch Filtriren von dem Bodensatze, dampfe sie in der platinenen Schale zur Trockne ab, erhitze das Salz bis nahe zum Rothglühen, zerreibe es hierauf und bewahre es in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt etwas über 5 Theile.

Mehrere Versuche, dieses Präparat auf eine billigere Weise rein darzustellen, nämlich durch Behandeln des Flussspaths in der Glühhitze mit kohlensaurem Kali, phosphorsaurem Kali, Chlorkalium, fielen ungünstig aus.

Vorgang. Kieselfluorkalium — eine Verbindung von Fluorkalium und Fluorkiesel = $3\,KF + 2\,SiF_3$ — zersetzt sich durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali in der Weise, dass der Sauerstoff des Kalis an das Silicium tritt und Kieselsäure bildet (welche sich als Hydrat abscheidet), während sich das Kalium mit dem Fluor zu Fluorkalium vereinigt und die Kohlensäure entweicht.

1 M.-G. $3\,KF + 2\,SiF_3$, 6 M.-G. $KO + CO_2$ u. 2 M.-G. HO bilden:
9 M.-G. KF, 2 M.-G. SiO_3 + HO und 6 M.-G. CO_2.

4164 Theile Kieselfluorkalium bedürfen also 5190 Theile kohlensaures Kali. Die Operation darf nicht in gläsernen Gefässen vorgenommen werden, denn das Fluorkalium greift in der Hitze das Glas an, indem es sich bei Gegenwart desselben durch Vermittlung des Wassers in Kali und Flusssäure (welche nun das Glas auflöst, s. Seite 60) zersetzt.

1 M.-G. KF und 1 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. KO und 1 M.-G. HF.

Die Zersetzung des Kieselfluorkaliums durch das kohlensaure Kali erfolgt langsam und erst in der Hitze, das Einkochen zur Trockne muss daher einige Male wiederholt werden. Zum Absetzenlassen und Filtriren kann man sich, da beides in der Kälte geschieht, der Glasgefässe bedienen.

Prüfung. Das auf die beschriebene Weise bereitete Fluorkalium ist ein weisses krystallinisches Pulver, geruchlos, aber von scharf salzigem, zugleich etwas laugenhaftem Geschmack. An der Luft zerfliesst es, ist folglich im Wasser sehr leicht löslich; Weingeist nimmt, ebenso wie vom Cyankalium, nur geringe Mengen davon auf. In starker Rothglühhitze schmilzt es und verflüchtigt sich ein wenig. Eine Verunreinigung mit Kieselfluorkalium würde sich dadurch zu erkennen geben, dass die Auflösung desselben durch Kochen mit kohlensaurem Kali (in einem platinenen Gefässe) trübe wird (Kieselerde abscheidet, s. oben).

Kalium fluoratum siliciatum.

(*Kali silicico-hydrofluoricum. Kieselfluorkalium, kieselflusssaures Kali.*)

Formel: $3\,KF + 2\,SiF_3$.

Bereitung. Zu einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali setze man so lange Kieselfluorwasserstoffsäure

(S. 103), bis diese ein wenig vorwaltet (1 Theil trocknes kohlensaures Kali bedarf gegen 18 Theile Säure von 1,062 spec. Gew.), dampfe das Ganze in einer porcellanenen Schale zur Trockne ab und zerreibe die rückständige Masse. Die Ausbeute beträgt von 1 Theil kohlensaurem Kali etwas über anderthalb Theile.

Vorgang. Die Kieselfluorwasserstoffsäure, eine Verbindung von Fluorkiesel und Fluorwasserstoff, zersetzt sich durch kohlensaures Kali in der Weise, dass der Fluorwasserstoff sein Fluor an das Kalium, und seinen Wasserstoff an den Sauerstoff des Kalis abgibt, während die Kohlensäure entweicht; das entstandene Fluorkalium vereinigt sich zugleich mit dem Fluorkiesel zu der beabsichtigten Verbindung.

1 M.-G. $2\,SiF_3 + 3\,HF$ und 3 M.-G. $KO + CO_2$ bilden:
1 M.-G. $3\,KF + 2\,SiF_3$, 3 M.-G. HO und 3 M.-G. CO_2.

2595 Theile kohlensaures Kali bedürfen also 2730 Th. wasserfreien Kieselfluorwasserstoff oder 45200 Kieselfluorwasserstoffsäure von 1,062 spec. Gewicht. Ein kleiner Ueberschuss der letztern muss indessen angewandt werden, damit kein freies kohlensaures Kali zugegen bleibt. Sogleich beim Zusammentritt beider und noch mehr während des Eindampfens scheidet sich das Salz als eine schleimige, kleisterartige Masse aus und im trocknen Zustande gleicht es fast einem Harze.

Prüfung. Das Kieselfluorkalium bildet zerrieben ein weisses, aus höchst feinen mikroskopischen Kryställchen bestehendes Pulver, ohne Geruch, von schwach säuerlichem Geschmack. In der Glühhitze schmilzt es und verliert nach und nach das Fluorsilicium, welches sich als Gas entwickelt, gänzlich. In Wasser löst es sich sehr schwer auf; von kaltem Wasser bedarf es 790 Th., von kochendem 50 Theile, die Lösung reagirt schwach sauer und greift das Glas nicht an. In Weingeist ist es unlöslich.

Kalium jodatum.

(Kali hydrojodicum. Jodkalium, hydrojodsaures Kali.)

Formel: KJ.

Bereitung. Nach sorgfältiger Prüfung aller zur Darstellung dieses Salzes in Vorschlag gebrachten Methoden kann ich diejenigen, welche in dem Artikel „Kalium bromatum“ gegeben wurden,

auch hier als die besten empfehlen. Man verfahre also folgendermaassen:

a) Zu frischbereiteter Aetzkalilauge von 1,333 spec. Gewicht, welche sich in einem gläsernen Cylinder befindet, trage man (ohne Anwendung äusserer Wärme, denn die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst) unter Umrühren so lange trocknes Jod, bis die Lauge nicht mehr weiss oder gelblich aussieht, sondern eine braungelbe Farbe angenommen hat, und diese noch nach einstündigem Stehen besitzt. Auf 4 Theile Kalilauge von dem angegebenen spec. Gewichte wird man 3 Theile Jod nöthig haben. Nun giesse man die Flüssigkeit sammt dem entstandenen Bodensatze in eine porcellanene Schale, dampfe sie zur Trockne ab, reibe das Salz fein, vermenge es innig mit $^1/_{12}$ seines Gewichts feingepulverter Holzkohle, trage das Gemenge löffelweise in einen rothglühenden eisernen Tiegel, erhitze es, nachdem alles eingetragen, noch $^1/_4$ Stunde lang, und leere den Tiegel in ein eisernes Gefäss aus. Die erkaltete Masse (nebst dem in dem Tiegel hängen Gebliebenen) übergiesse man in einer porcellanenen Schale mit dem gleichen Gewichte Wasser, befördere die Auflösung durch Wärme, filtrire und bringe die klare Salzlauge durch langsames Verdunsten zur Krystallisation, was man so oft wiederholt, bis nur noch wenig Mutterlauge übrig ist. Sämmtliche Krystalle trockne man, nachdem sie durch Ablaufen in einem Trichter von der anhängenden Lauge möglichst befreit sind, auf einer flachen Schüssel in der Wärme vollständig aus und hebe sie in einem verstopften Glase auf. Sie werden von 3 Theilen Jod beinahe 4 Theile an Gewicht betragen.

Die letzte Mutterlauge, welche gewöhnlich stark alkalisch reagirt, wird aufgehoben, und wenn eine grössere Menge davon vorhanden ist, zur Gewinnung des noch darin befindlichen Jodkaliums mit Weingeist von 80% ausgezogen, wobei das kohlensaure Kali zurückbleibt.

b) Aus 4 Theilen Jod, 8 Theilen Wasser und 1 Theil Eisen stelle man nach Artikel „Ferrum jodatum“ flüssiges Eisenjodür dar, filtrire, wasche den Rückstand noch mit 4 Theilen Wasser nach, erwärme die vereinigten Filtrate in einer geräumigen porcellanenen Schale, setze nach und nach unter Umrühren mit einem Glasstabe $2^1/_9$ Theile trocknes kohlensaures Kali hinzu, verdunste die *noch ganz schwach sauer*

reagirende Masse zur Trockne, glühe sie in einem gusseisernen Hafen $^1/_4$ Stunde lang, lauge sie mit Wasser aus und krystallisire die klare Flüssigkeit. Ausbeute etwas über 5 Theile.

Vorgang. a) Ganz derselbe wie bei der Darstellung des Bromkaliums:

6 M.-G. KO und 6 M.-G. J bilden:
1 M.-G. KO + JO_5 und 5 M.-G. KJ.

3540 Theile Kali oder 13615 Theile Kalilauge von 1,333 spec. Gewicht erfordern also 9516 Theile Jod, oder 4 Th. Lauge fast 3 Theile Jod; da aber ein kleiner Ueberschuss des letztern angewandt werden muss, so wird man gerade 3 Theile nöthig haben. Es versteht sich, dass die Aetzlauge rein und frisch bereitet seyn muss. — Die Behandlung des zur Trockne verdampften Salzes mit Kohle in der Glühhitze geschieht aus demselben Grunde, wie beim Bromkalium, nämlich um dem jodsauren Kali den Sauerstoff leicht zu entziehen.

1 M.-G. KO + JO_5 und 6 M.-G. C bilden:
1 M.-G. KJ und 6 M.-G. CO.

2676 Theile jodsaures Kali oder 13056 Theile der trocknen Salzmasse bedürfen mithin nur 450 Theile Kohlenstoff, welche Quantität aber, wegen Unreinheit der Holzkohle, verdoppelt werden muss.

b) Auch hier kommt der Process mit dem beim Bromkalium auseinandergesetzten überein.

1 M.-G. FeJ und 1 M.-G. KO + CO_2 bilden:
1 M.-G. KJ und 1 M.-G. FeO + CO_2.

1586 Theile Jod (= 1936 Theile Eisenjodür) erfordern also 865 Theile kohlensaures Kali, oder 4 Theile Jod $2^1/_9$ Theile des letztern. Die kleine Menge freigebliebenen Eisenjodürs wird beim Glühen zerstört.

Prüfung. Das Jodkalium krystallisirt in weissen Würfeln und Octaëdern,*) welche geruchlos sind und scharf salzig, hintennach etwas bitterlich schmecken. In trockner Luft hält es sich unverändert; in feuchter werden die Krystalle nach und nach gelb

*) Im Handel liebt man die undurchsichtig porcellanartig aussehenden Krystalle, deren Herstellung von den Fabrikanten geheim gehalten wird: das ganze Geheimniss besteht nach meinen Erfahrungen darin, dass man das Salz in der Wärme während des Abdampfens krystallisiren lässt. Es versteht sich, dass die Abdampfung zu diesem Zwecke sehr langsam vor sich gehen muss.

und feucht, indem gleichzeitig die Kohlensäure und das Wasser der Luft darauf einwirken, wodurch kohlensaures Kali und Jodwasserstoffsäure entstehen, welche letztere sich wieder durch den Sauerstoff der Luft in Wasser und Jod umsetzt.

1 M.-G. KJ, 1 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. KO + CO_2 und 1 M.-G. HJ.

Ferner: 1 M.-G. HJ und 1 M.-G. O bilden:

1 M.-G. HO und 1 M.-G. J.

Enthält das Salz bereits geringe Antheile kohlensaures Kali von seiner Bereitung her, so zerfliesst es, wegen seiner ausserordentlich leichten Löslichkeit in Wasser, an feuchter Luft nach und nach gänzlich; sowie nämlich ein Theil des anhängenden kohlensauren Kalis zerflossen ist, bildet es in diesem Zustande das Lösungsmittel für eine Portion Jodkalium, und so schreitet der Process Schicht für Schicht in progressiver Weise fort. In der Rothglühhitze schmilzt das Salz, ohne sich zu zersetzen, verflüchtigt sich dabei aber in geringem Grade. Von kaltem Wasser bedarf es nur $^3/_4$, von heissem kaum die Hälfte seines Gewichts zur Auflösung, Weingeist von 80% nimmt in der Kälte $^1/_7$, in der Hitze $^1/_5$ seines Gewichtes auf; die Auflösungen dürfen das Curcumapapier nicht merklich braun färben. Verunreinigungen mit kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Kali, Schwefelkalium und jodsaurem Kali werden, wie beim Bromkalium angegeben, entdeckt. Im letztern Falle entsteht durch Salzsäure sogleich eine gelbe bis braune Färbung; hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass die mit Salzsäure versetzte Probe auch bei Abwesenheit von jodsaurem Kali eine gelbe bis braune Farbe annimmt, jedoch nicht sogleich, sondern erst nach mehrstündigem Stehen, weil die entstandene freie Jodwasserstoffsäure sich durch den Sauerstoff der Luft nach und nach in Wasser und Jod zerlegt. Chlorkalium ermittelt man durch vollständige Präcipitation einer kleinen Menge des Salzes durch salpetersaures Silber, Schütteln des Niederschlags mit ätzendem Ammoniakliquor, Filtriren und Uebersättigen des Filtrats mit Salpetersäure. Das salpetersaure Silber schlägt nämlich das Jod und Chlor nieder, Ammoniak löst das Jodsilber nicht, dagegen das Chlorsilber leicht auf, letzteres fällt beim Uebersättigen mit Salpetersäure (wodurch ihm das Auflösungsmittel entzogen wird) wieder nieder. Damit diese Prüfung zu keiner Täuschung Anlass gebe, müssen Ammoniak und Salpetersäure vollkommen frei von

Chlor seyn. Eine erst neuerlich beobachtete Verfälschung des Jodkaliums ist die mit doppeltkohlensaurem Natron. Beim Behandeln mit Alkokol bleibt dasselbe ungelöst und kann dann leicht daran erkannt werden, dass es luftbeständig ist, mit Säuren stark braust, und dass seine wässrige Auflösung durch schwefelsaure Magnesia nicht getrübt wird.

Kalium oxydatum hydraticum.

(Kali causticum. Aetzendes Kali.)

Formel des geschmolzenen: KO + HO.
" " trocknen: KO + xHO (3—4 HO).
" " flüssigen: KO + xHO (13 HO).

Bereitung. 1 Theil kohlensaures Kali löse man in einem silbernen oder eisernen Kessel in 10 Theilen Wasser auf, bringe die Lösung zum Sieden, setze unter beständigem Umrühren mit einem silbernen oder eisernen Spatel nach und nach 1 Theil frisches Kalkhydrat hinzu, lasse, wenn aller Kalk eingetragen ist, noch $^1/_4$ Stunde lang sieden und filtrire eine kleine Probe ab. Das klare Filtrat giesse man in verdünnte Schwefelsäure und beobachte, ob dabei ein Aufsteigen von Gasbläschen (Entwicklung von Kohlensäure) stattfindet; ist diess der Fall, so setze man der siedenden Flüssigkeit noch ein paar Löffel voll Kalkhydrat hinzu und wiederhole nach einigen Minuten die Prüfung mit Säure. In der Regel aber wird man die zweite Prüfung nicht nöthig haben, sondern schon beim ersten Male keine Kohlensäure mehr mit dem Kali verbunden finden. Nun schöpfe man den Inhalt des Kessels sammt dem Satze schnell in einen an einem eisernen Tenakel ausgespannten Spitzbeutel von gebleichter starker Leinwand, giesse das Ablaufende so oft zurück, bis es ganz klar erscheint (was vermöge des Kalks, der hier gleichsam als Filtrum dient, sehr bald eintritt) und fange die klare Lauge in einer mit einem Trichter versehenen Glasflasche auf. Wenn nichts flüssiges mehr abtropft, stürze man den Spitzbeutel sogleich in den Kessel um, in welchen zuvor 8 Th. reines Wasser gegeben worden, erwärme das Ganze, kolire wieder mit derselben Vorsicht wie zuvor durch den Spitzbeutel, giesse die erste (starke) Lauge in den gereinigten Kessel, bringe sie zum Kochen, setze die zweite schwächere Lauge in dem

Maasse, als sie aus dem Spitzbeutel läuft, hinzu, und verdunste alles so rasch wie möglich so weit, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe ein spec. Gew. von 1,333 zeigt. Dieser Zeitpunkt wird eintreten, wenn noch etwas über 2 Theile übrig sind. Man nehme jetzt den Kessel vom Feuer, giesse die Lauge noch warm in ein mit einem Glasstöpsel zu verschliessendes Glas, untersuche nach vollständigem Erkalten noch einmal ihre specifische Dichtigkeit, die, im Falle sie mehr als 1,333 betragen sollte, durch Hinzumischen von Wasser auf diese Zahl gebracht werden muss, und hebe sie als Kali causticum liquidum (Liquor Kali caustici) auf.

Um das trockne Aetzkali (Kali causticum siccum) darzustellen, verdampfe man die Lauge in demselben Kessel so weit, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten zu einer festen Masse wird, giesse auf eine blanke eiserne Platte aus, zerbreche die Masse sogleich nach dem Erstarren in kleinere Stücke und verschliesse sie in ein mit weiter Mündung versehenes Glas.

Das geschmolzene Aetzkali (Aetzstein, Kalihydrat, Kali causticum fusum, Lapis causticus) erhält man, wenn man die bis zu dem letztbezeichneten Punkte verdunstete Lauge in einen silbernen oder auch eisernen Tiegel giesst (mit der Berücksichtigung, dass derselbe nur zur Hälfte davon angefüllt wird), so lange erhitzt, bis sie nicht mehr schäumt und steigt, sondern ruhig wie Oel fliesst und hierauf in eine zuvor etwas erwärmte eiserne Form, ähnlich der zum Höllenstein gebräuchlichen, doch mit etwas weitern Kanälen versehen, giesst. Die alsbald erstarrten Stängelchen verschliesst man sogleich in ein Glas und fährt mit dem Eingiessen in derselben Weise fort.

1 Theil kohlensaures Kali liefert etwas über 2 Theile flüssiges Aetzkali von 1,333 spec. Gew., $^5/_6$ Theile trocknes oder $^2/_3$ Th. geschmolzenes.

Die Reinigung des ätzenden Kalis von beigemischtem schwefelsaurem, kohlensaurem Kali und andern in Alkohol unlöslichen Salzen mittelst Alkohol, wie sie von der französischen Pharmakopoe vorgeschrieben und noch immer von den Franzosen befolgt wird, ist ganz verwerflich. Zieht man nämlich von der geistigen Solution den Alkohol in einer Retorte ab, so wird das Glas angegriffen, das Kali kieselerdehaltig, und gleichzeitig färbt sich durch den Einfluss des Kalis auf den Alkohol die Masse gelb

bis braun. Vertreibt man die letzten Antheile Alkohol in einem silbernen Tiegel, so begiebt sich das Farbige als eine schwarze Masse auf die Oberfläche und kann hier abgenommen werden; allein zu gleicher Zeit entsteht durch die Einwirkung des Kalis auf die Kohle Kohlensäure, und das Präparat — *Potasse à l'alcool* — enthält nun auch kohlensaures Kali.

Vorgang. Das kohlensaure Kali giebt in verdünnter wässriger Lösung seine Säure an den Kalk ab und letzterer fällt als unlöslicher kohlensaurer Kalk nieder.

1 M.-G. $KO + CO_2$ und 1 M.-G. CaO bilden:
1 M.-G. KO und 1 M.-G. $CaO + CO_2$.

865 Theile kohlensaures Kali bedürfen also nur 463 Theile Kalkhydrat ($CaO + HO$); man muss aber die Menge des Kalks vermehren, weil er nie vollkommen rein ist und insbesondere desshalb, weil er beim Koliren der Lauge zugleich die Stelle des Filtrums vertritt. Das sich von dem überschüssig zugesetzten Kalk etwas in der Lauge auflöse, hat man nicht zu befürchten. Die Zersetzung erfolgt auch in der Kälte, doch erst nach längerer Zeit; damit sie aber überhaupt vollständig stattfinde, darf die Kalilösung nicht concentrirt seyn, widrigenfalls der Kalk die Kohlensäure nicht aufnehmen würde, ja, concentrirte ätzende Kalilauge entzieht sogar dem kohlensauren Kalke die Säure und verwandelt sich in kohlensaures Kali. Das Kochen geschieht am besten in Silber, und in Ermangelung dessen in blankem Eisen, aber nicht in Geschirren von Kupfer oder irgend einem andern Metalle oder Porcellan, weil diese von der Lauge angegriffen werden. Aus demselben Grunde darf man sich keines hölzernen oder porcellanenen Spatels oder hölzernen Tenakels bedienen; auch muss der Spitzbeutel von gebleichter Leinwand verfertigt seyn, überhaupt alles vermieden werden, was eine Färbung der Lauge herbeiführen könnte. Sind alle diese Bedingungen erfüllt, so erhält man eine Lauge, die farblos ist und im concentrirten Zustande kaum einen Stich in's Gelbliche zeigt. Die Prüfung der Lauge nach dem Zusatz des Kalks auf kohlensaures Kali geschieht in der angegebenen Weise mit der Vorsicht, dass man dieselbe, nachdem sie filtrirt worden, in einen grossen Ueberschuss von Säure, und nicht die Säure in die Lauge giesst, denn im letztern Falle wird zuerst das ätzende Kali von der Säure gesättigt, Kohlensäure aber erst dann entwickelt, wenn bei weiterm Zusatz von Säure das vorhandene kohlensaure Kali in

doppeltkohlensaures verwandelt ist. Kalkwasser, welches man zur Prüfung der Lauge auf kohlensaures Kali vorgeschlagen hat, ist dazu ganz ungeeignet, weil es auch in einer ganz Kohlensäure freien Lauge eine Trübung (von Kalkhydrat) erzeugt. Durch Koliren wird die Lauge am schnellsten und vollständigsten von dem eingemengten kohlensauren und ätzenden Kalke befreit, während das Absetzenlassen im Kessel und Dekantiren im günstigsten Falle einen Zeitverlust herbeiführt, der bei der Begierde, mit welcher das Kali die Kohlensäure aus der Luft anzieht, möglichst vermieden werden muss. Ueberhaupt ist Raschheit im Arbeiten (und Reinlichkeit) bei keinem Präparate wohl unerlässlicher als bei dem Aetzkali.

Der zum zweiten Male ausgelaugte Kalkbrei enthält allerdings noch etwas Kali, jedoch so wenig, dass er eine dritte Behandlung, zur Gewinnung des reinen Aetzkalis, nicht mehr lohnt. Er kann aber auf dem Spitzbeutel mit Wasser ausgewaschen und die dadurch erhaltene Lauge zu andern Zwecken benutzt werden.

Prüfung. Die reine Aetzkalilauge ist eine farblose oder nur wenig in's Gelbliche sich neigende ölartige Flüssigkeit von schwachem eigenthümlichem Geruche und höchst brennendem, ätzendem (sogenanntem laugenhaftem) Geschmack. Eine bräunliche Färbung deutet auf organische Stoffe. In dem hier vorgeschriebenen Dichtigkeitsgrade (1,333) enthält sie in 100 Theilen 26,3 Th. Kali und 73,7 Th. Wasser. Das trockne Aetzkali kann, je nachdem die Lauge etwas kürzere oder längere Zeit auf dem Feuer verweilt hat, verschiedene Mengen Wasser enthalten, nämlich zwischen 36 und 44 Procente; der Wassergehalt des geschmolzenen hingegen ist constant und beträgt 16 Procente. Beide stellen feste, weisse, ein wenig in's Gelbliche oder Graue spielende Massen von krystallinischem Gefüge dar; an der Luft ziehen sie Wasser und Kohlensäure an, zerfliessen und verwandeln sich, gleichwie die Lauge, zum Theil in kohlensaures Kali. Schon während der Bereitung bildet sich eine, wenn auch ganz geringe Menge kohlensaures Kali, welches sich sowohl durch das auf Zusatz einer Säure entstehende Perlen, als auch beim Schütteln mit Weingeist durch eine leichte Trübung, (nämlich nur das reine Kali, nicht aber das kohlensaure, löst sich in Weingeist auf) zu erkennen giebt. Wegen eines kleinen Gehalts an kohlensaurem Kali, der sich nun einmal nicht

wohl vermeiden lässt, verdient das Aetzkali noch keinen gegründeten Tadel, denn er ist in Bezug auf die Anwendung desselben fast bedeutungslos. Entsteht beim Schütteln mit Weingeist eine starke Trübung, so rührt dieselbe, im Falle Säuren nur ein ganz geringes Brausen hervorbringen, noch von andern in Weingeist unlöslichen Verunreinigungen, als schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, kieselsaurem Kali u. s. w. her, die das Präparat dem zu seiner Darstellung verwendeten unreinen kohlensauren Kali verdankt. Was das schwefelsaure Kali betrifft, so verdient hier bemerkt zu werden, dass eine Aetzlauge von 1,333 spec. Gewicht keine Spur davon auflöst; befand es sich daher in dem kohlensauren Kali, so scheidet es sich aus der eingeengten Lauge vollständig ab und kann durch ruhiges Stehen und Dekantiren entfernt werden. Uebrigens erkennt man die Schwefelsäure in dem mit verdünnter Salpetersäure übersättigten Kali an dem auf Zusatz von salpetersaurem Baryt entstehenden weissen Niederschlage; die Salzsäure (das Chlorkalium) ebenso mittelst salpetersaurem Silber. Scheiden sich beim Uebersättigen des Kalis mit Salpetersäure Flocken aus, so beweist diess die Gegenwart der Kieselsäure; tritt diese Erscheinung nicht ein, so kann dennoch etwas Kieselsäure vorhanden seyn, denn im frisch ausgeschiedenen Zustande ist sie in Wasser und Säuren ein wenig löslich, und erst durch Abdampfen zur Trockne geht sie in den unlöslichen Zustand über. Man verdunste daher die saure Flüssigkeit in einer porcellanenen Schale zur Trockne und löse den Rückstand wieder in Wasser auf; erfolgt jetzt keine ganz klare Auflösung, so rührt die Trübung von Kieselsäure her. Entsteht in der mit Salpetersäure übersättigten Aetzlauge durch überschüssiges Ammoniak eine weisse Trübung, so ist Thonerde, bringt darin Schwefelcyankalium eine röthliche Färbung hervor, so ist Eisen (s. Bismuthum nitr.) vorhanden. Letzteres erkennt man auch in der Aetzlauge durch direkten Zusatz von Schwefelammonium, wenn eine schwarze Trübung entsteht, die durch Uebersättigen mit Salzsäure sogleich verschwindet; bleiben demungeachtet schwarze Theilchen in der Flüssigkeit suspendirt, so filtrire man sie ab, löse sie in Salpetersäure und tröpfele der Lösung Kaliumeisencyanür hinzu, welches durch eine eintretende röthliche Trübung Kupfer (s. Acidum aceticum) anzeigt. Bringt in der mit Salpetersäure beinahe gesättigten Kalilauge oxalsaures Ammoniak eine Trübung hervor, so ist Kalk vorhanden; in der vom oxalsauren Kalke abfiltrirten Flüssigkeit

würde sich die Gegenwart der Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak zu erkennen geben (s. Calcium chloratum). Uebrigens können Eisen, Kupfer, Kalk und Magnesia nur spurweise in dem ätzenden Kali aufgelöst vorkommen; gewöhnlich betrachtet man diese Körper als unlöslich darin, was indessen nicht ganz richtig ist.

Kalium oxydatum aceticum.

(Terra foliata tartari. Essigsaures Kali.)

Formel: $KO + \bar{A}$.

Bereitung. a) *Mittelst Essigsäure.* Eine beliebige Menge reiner Essigsäure giesse man in ein Zuckerglas, welches nur zur Hälfte davon angefüllt wird, und setze ihr unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe so lange trocknes kohlensaures Kali in kleinen Portionen hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und die saure Reaction verschwunden ist. Auf 2 Theile Säure von 1,045 spec. Gewicht wird man 1 Theil kohlensaures Kali gebrauchen. Nun ertheile man der Flüssigkeit durch etwas Essigsäure wiederum eine deutliche saure Reaction, filtrire sie nöthigenfalls, und dampfe sie in einer porcellanenen Schale, anfangs über freiem Feuer, zuletzt aber, wenn eine dickliche Masse entstanden ist, nach abermaligem Zusatz von ein wenig Essigsäure im Sandbade zur Trockne ab. Das Salz fülle man noch warm in Gläser, welche sorgfältig zu verschliessen sind. Die Ausbeute beträgt beinahe anderthalb Theile. — Hat man grosse Quantitäten dieses Salzes zu bereiten, so kann das Abdampfen der Lauge auch in einem blanken kupfernen Kessel geschehen, doch mit der Vorsicht, dass man sie niemals darin erkalten lässt und dass, wenn eine Salzhaut zu entstehen beginnt, der Kessel ausgeleert wird, denn zur Trockne muss das Salz in porcellanenen Geschirren gebracht werden.

b) *Mittelst Bleizucker* kommt das Präparat ebenso billig zu stehen, und zugleich erhält man als Nebenprodukt reines kohlensaures Bleioxyd. Man verfährt dabei folgendermaassen: Eine beliebige Menge Bleizucker löse man in der sechsfachen Menge reinen Wassers auf, und setze so lange kohlensaures Kali, welches man zuvor in seinem doppelten Gewichte Wassers aufgelöst hat, hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Auf 9 Th. Bleizucker reichen $3^1/_2$ Theile reines kohlensaures Kali aus. Die

überstehende Lauge filtrire man nach erfolgtem Absetzen, bringe den Niederschlag auf ein mit Druckpapier überlegtes Seihetuch, wasche ihn mit Wasser aus, verdunste sämmtliche Flüssigkeiten in einer porcellanenen Schale (bei grössern Mengen in einem blanken kupfernen Kessel) ohngefähr bis zu dem Gewichte des verbrauchten Bleizuckers, lasse sie erkalten, leite einige Blasen Schwefelwasserstoffgas hindurch und stelle in die Ruhe. Wenn eine herausgenommene Probe durch ferneres Hineinleiten von Schwefelwasserstoff keine Veränderung mehr erleidet, so filtrire man von dem entstandenen schwarzen Niederschlage ab (im entgegengesetzten Falle müsste zuvor noch einmal Schwefelwasserstoff hineingeleitet werden, was indessen fast niemals erforderlich seyn wird), übersättige das Filtrat mit reiner Essigsäure, bis es deutlich sauer ragirt, und dampfe es, wie unter a) angegeben, zur Trockne ab. Man erhält $4^1/_2$ bis $4^3/_4$ Theile reines essigsaures Kali.

Vorgang. a) Die Essigsäure treibt aus dem kohlensauren Kali die Kohlensäure und verbindet sich mit dem Kali.

1 M.-G. $KO + CO_2$ und 1 M.-G. $\bar{A}$ bilden:

1 M.-G. $KO + \bar{A}$ und 1 M.-G. CO_2.

865 Theile reines kohlensaures Kali bedürfen also 638 Th. wasserfreie Essigsäure oder 1772 Th. von 1,045 spec. Gewicht (worin 64 Procent Wasser) zur Sättigung. Da aber während des Verdunstens wieder ein kleiner Theil Säure entweicht, so muss dieselbe im geringen Ueberschuss angewandt, und gegen das Ende abermals etwas davon hinzugesetzt werden. Blankes Kupfer wird von der Salzlauge im Kochen nicht angegriffen, kann daher zur Ersparung von Brennmaterial behufs der Abdampfung recht gut die Stelle des Porcellans vertreten, allein ganz zur Trockne darf man das Salz nicht darin bringen, einmal, weil dasselbe vermöge der sehr wärmeleitenden Kraft des Metalls zuletzt leicht zu heiss und theilweise zersetzt (grau) werden würde, und zweitens, weil bei dieser höhern Temperatur das essigsaure Kali doch das Kupfer ein wenig angreift. Wegen der Begierde, womit das Salz Feuchtigkeit anzieht, muss dasselbe noch warm in gut verschliessbare Gläser gefüllt werden, und zwar, sobald es trocken ist, denn erhitzt man es, selbst in Porcellan, noch länger, so nimmt es, weil nun nichts mehr verdampft, eine höhere Temperatur an, ein Theil der Säure zersetzt sich und das Salz färbt sich durch Ausscheidung von Kohlenstoff grau.

b) Den Bleizucker haben wir schon bei mehreren Präparaten als eine Verbindung von 1 M.-G. Bleioxyd, 1 M.-G. Essigsäure, und 3 M.-G. Wasser kennen gelernt. Kohlensaures Kali fällt daraus das Bleioxyd als kohlensaures, und das Kali tritt an die Essigsäure.

1 M.-G. $PbO + \bar{A} + 3\ HO$ und 1 M.-G. $KO + CO_2$ bilden:
1 M.-G. $KO + \bar{A}$, 1 M.-G. $PbO + CO_2$ und 3 M.-G. HO.

2370 Theile Bleizucker bedürfen also 865 Theile kohlensaures Kali. Nachdem das Bleisalz zersetzt worden ist, bleiben dennoch in der über dem kohlensauren Blei stehenden Flüssigkeit Spuren von Blei aufgelöst. Um dieselben vollständiger abscheiden zu können, engt man die klare Lauge zuvor ziemlich weit ein, und behandelt sie nun erst mit Schwefelwasserstoff, von dem übrigens nur äusserst wenig erforderlich ist. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit übersättigt man, weil sie alkalisch reagirt (das kohlensaure Kali musste beim Präcipitiren im geringen Ueberschuss angewandt werden) vor dem Verdunsten zur Trockne mit reiner Essigsäure.

Das als Nebenprodukt gewonnene kohlensaure Bleioxyd beträgt von 9 Th. Bleizucker 6 Theile.

Prüfung. Das essigsaure Kali bildet ein schneeweisses, atlasglänzendes, schuppig krystallinisches Pulver von schwachem Geruch nach Essigsäure und stechend salzigem, erwärmendem Geschmack. An der Luft zieht es schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst. In der Hitze schmilzt es, entbindet mehr oder weniger zersetzte Essigsäure, brenzliches Oel u. s. w. und hinterlässt endlich eine kohlige Masse, welche ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle ist. In Wasser wie in Weingeist löst es sich mit der grössten Leichtigkeit auf; die Lösungen müssen neutral reagiren, halten sich jedoch, besonders was die wässrige betrifft, nicht lange, es bildet sich in letzterer eine Schimmelhaut und aus dem essigsauren Kali wird kohlensaures. Diese Umwandlung liesse sich einfach dadurch erklären, dass zu 1 M.-G. Essigsäure 8 M.-G. Sauerstoff (aus der Luft) treten, wodurch 3 M.-G. Wasser und 4 M.-G. Kohlensäure entstehen, von deren letztern 1 M.-G. von dem Kali gebunden wird.

1 M.-G. $KO + C_4H_3O_3$ und 8 M.-G. O bilden:
3 M.-G. HO, 3 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. $KO + CO_2$.

Allein, wie schon das gleichzeitig entstehende vegetabilische Gebilde (der Schimmel) beweist, ist der Process nicht so ein-

fach wie es scheint. — Die Verunreinigungen dieses Präparats stützen sich auf diejenigen seiner Bestandtheile, können also folgende seyn: Kohlensaures Kali (wenn die Salzlauge während des Abdampfens keinen Ueberschuss von Säure enthielt), schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisen, Blei, Kupfer, Zinn, welche resp. durch freie Salzsäure, salpetersauren Baryt, essigsaures Silber, Ammoniak, oxalsaures Ammoniak, phosphorsaures Ammoniak, Schwefelcyankalium, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Kaliumeisencyanür und Goldchlorid erkannt werden (s. die Artikel „Acidum aceticum" und „Kalium oxydatum").

Kalium oxydatum carbonicum.

(*Sal tartari. Kohlensaures Kali, Weinsteinsalz.*)

Formel: $KO + CO_2$.

Bereitung. Von diesem Präparate hält man mehrere Sorten vorräthig, welche sich nach dem verschiedenen Grade ihrer Reinheit von einander unterscheiden, und mit dem Beisatz *gereinigtes*, *reines* oder *chemischreines* bezeichnet werden.

a) *Des gereinigten* (Kali carbonicum depuratum.) 1 Th. rohe Potasche (ich gebe der ungarischen den Vorzug) erwärme man in einem eisernen Kessel mit 2 Th. Wasser so lange, bis alle festen Klumpen vollständig aufgeschlossen sind, schöpfe dann das Ganze in einen steinzeugenen Hafen, lasse 2 Tage hindurch an einem kühlen Orte ruhig stehen, filtrire jetzt die klar abgesetzte Lauge durch ein in einen eisernen Tenakel gespanntes, leinenes, mit Druckpapier überlegtes Seihetuch, und bringe zuletzt auch den Bodensatz auf das Filter. Wenn alles Flüssige abgetropft ist, so dampfe man, ohne den Inhalt des Seihetuchs weiter auszuwaschen, die klare Lauge in einem blanken eisernen Kessel bis zum Erscheinen einer Salzhaut ab, bringe sie in den Hafen zurück und überlasse sie abermals ein paar Tage lang an einem kühlen Orte der Ruhe. Das ausgeschiedene Salz sammle man auf Leinwand, wasche es ein paar Mal mit wenig kaltem Wasser nach, sämmtliche Lauge aber dampfe man in dem blanken eisernen Kessel, gegen das Ende unter beständigem Umrühren mit einem eisernen Spatel, zur Trockne ab. Das trockne Salz löse man wiederum in der Hälfte seines Gewichts Wasser auf, lasse

die Solution absetzen, kolire sie nach 2 Tagen von dem Bodensatze ab, welchen man, wenn er beträchtlich ist, mit ein wenig kaltem Wasser nachwäscht, verdunste die Lauge wie oben zur Trockne, zerreibe das Salz noch warm und bewahre es in gutverschlossenen Gläsern auf. Die Ausbeute steht im umgekehrten Verhältnisse zu der Quantität der in der rohen Potasche enthaltenen fremdartigen Beimischungen, und wechselt zwischen 60 bis 90 Theilen von 100 Th. Potasche.

b) *Des reinen.* Gewöhnlich stellt man dasselbe durch unmittelbares Glühen des gereinigten Weinsteins dar. Dabei geht natürlich alle Säure dieses Salzes verloren; man kann aber die Hälfte derselben gewinnen, wenn man sie (auf die in dem Artikel „Acidum tartaricum" angegebene Weise) zuvor an Kalk bindet und den entstandenen weinsteinsauren Kalk mit Schwefelsäure zerlegt. Zu diesem Zwecke digerire man in einem bleiernen Kessel 25 Theile Weinstein, 150 Theile destillirtes Wasser und 5 Theile Kalkhydrat einige Stunden lang bei gelinder Wärme, lasse erkalten, absetzen, filtrire, wasche den rückständigen weinsteinsauren Kalk noch mit destillirtem Wasser nach und verdunste sämmtliche Flüssigkeiten in einem blanken eisernen Kessel zur Trockne. Mit dem trocknen Salze fülle man einen gusseisernen Hafen zu $^4/_5$ seines Inhalts an, verschliesse ihn, zur Abhaltung von Kohlen u. dgl., lose durch Auflegen eines eisernen Deckels, stelle den Hafen in einen gutziehenden Ofen, umgebe ihn mit Kohlen, und erhitze so lange, bis weder Rauch noch Flamme aus dem Gefäss hervorsteigt. Während des Glühens muss die Masse von Zeit zu Zeit mit einem eisernen Spatel durcheinander gearbeitet werden. Wenn dieselbe durchaus rothglühet und eine von der Oberfläche genommene Probe sich in Wasser, unter Abscheidung von Kohle, ohne Färbung auflöst, so hebe man den Hafen aus dem Feuer, stürze seinen Inhalt in einen eisernen Kessel (was nach einige Minuten langem Stehen des Hafens und nöthigenfalls mit Hülfe des eisernen Spatels leicht und vollständig gelingt), fülle nun den Hafen sogleich wieder mit weinsteinsaurem Salze, und fahre wie angegeben unausgesetzt fort, bis alles Salz verbrannt ist. Sämmtliche kohlige Masse stosse man gröblich, koche sie mit der vierfachen Menge destillirten Wassers in einem blanken eisernen Kessel aus, kolire durch einen leinenen Spitzbeutel, wiederhole das Auskochen des kohligen Rückstandes noch zweimal mit frischem Wasser, lasse die vereinigten Flüssig-

keiten in gläsernen Flaschen absetzen, filtrire sie, dampfe sie in dem blanken eisernen Kessel zur Trockne ab, und fülle das Salz, nachdem es zerrieben ist, noch warm in gut zu verschliessende Gläser. 100 Theile gereinigter Weinstein liefern 34—36 Theile kohlensaures Kali.

Statt des gereinigten kann man sich auch des rohen Weinsteins bedienen; er wird ebenso behandelt, und 100 Theile geben gegen 24 Theile Salz. Jedoch muss ich hiebei bemerken, dass dieses Kali zuweilen cyanhaltig ist.

Früher bediente man sich fast immer eines Zusatzes von Salpeter, um den Weinstein zu verbrennen (zu verpuffen). Dieses Verfahren verdient aber aus mehrern Gründen keine Empfehlung; denn erstens ist es ganz unmöglich, die zur Verpuffung erforderliche Quantität des Salpeters genau zu treffen. War zu wenig davon vorhanden, so bekommt man eine gelbliche oder braune Lösung; und bei einem Ueberschuss desselben erhält man ein mit salpetersaurem oder salpetrigsaurem Kali verunreinigtes Kali. Zweitens wird das kohlensaure Kali leicht (bei Anwendung des rohen Weinsteins immer) cyanhaltig. Drittens würde, auch bei sonstiger Brauchbarkeit der Methode, das kohlensaure Kali viel zu kostspielig werden, denn man müsste, um dasselbe nicht von Neuem zu verunreinigen, chemisch reinen Salpeter anwenden.

c) *Des chemisch-reinen.* Mitunter bekommt man aus dem Weinstein chemisch-reines kohlensaures Kali. Ist diess nicht der Fall, so muss der folgende Weg eingeschlagen werden. Eine beliebige Menge kohlensaures Kali (wozu das aus der Potasche bereitete dienen kann, wenn es nicht zu viel salz- und schwefelsaures Kali enthält) löse man in seinem gleichen Gewichte Wasser auf und setze nach und nach so viel Essigsäure hinzu, bis eine entschieden saure Reaction eingetreten ist. Wenn man Essigsäure besitzt, die brenzliche Theile enthält, überhaupt nicht ganz rein ist, so lässt sie sich ohne Nachtheil zu vorstehendem Zwecke benutzen. Aus der sauren Lauge präcipitire man die etwa vorhandene Schwefelsäure durch eine concentrirte Auflösung von essigsaurem Baryt, und filtrire den schwefelsauren Baryt, nachdem er sich vollständig abgesetzt hat, ab; hierauf fälle man die Salzsäure durch essigsaures Silber (welches man, da es sehr viel Wasser zu seiner Auflösung bedarf, bloss mit Wasser zu einem feinen Brei anreibt), und filtrire das Chlorsilber ebenfalls ab. Von dem Baryt- sowie vom Silbersalze

vermeide man einen zu grossen Ueberschuss, denn was man zuviel zusetzt, geht verloren. Die von beiden Niederschlägen getrennte klare Flüssigkeit dampfe man in einer porcellanenen Schale zur Trockne ab, trage das Salz löffelweise in einen rothglühenden eisernen Hafen, mit der Vorsicht, nicht eher eine neue Portion zuzusetzen, bis das jedesmal erfolgende Aufblähen grösstentheils nachgelassen hat, glühe zuletzt alles wohl durch, lasse, wenn weder Rauch noch Flamme daraus hervorsteigen, den Hafen ein wenig erkalten und leere ihn aus. Die graue Masse stosse man gröblich, koche sie in einem eisernen Kessel mit destillirtem Wasser aus, und verfahre übrigens wie unter b. angegeben worden.

Vorgang. a) Die rohe Potasche ist ein, besonders mit schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, Kieselerde, dann auch gewöhnlich, jedoch in geringer Menge, mit Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisen, Kupfer, Mangan, Chrom, Natron, Phosphorsäure, verunreinigtes kohlensaures Kali, — der mitunter vorkommenden absichtlichen Beimengungen von Sand, Kochsalz u. s. w. nicht zu gedenken. Es finden sich mehrere Sorten davon im Handel, und unter diesen verdient nach meinen Erfahrungen die ungarische wegen ihrer grossen Reinheit den Vorzug; auch die russische ist ziemlich rein und der deutschen jedenfalls vorzuziehen. Beim Behandeln der Potasche mit ihrem anderthalb- bis zweifachen Gewichte heissen Wassers lösen sich, ausser dem kohlensauren Kali, auch das schwefelsaure Kali, Chlorkalium und ein Theil der Kieselerde, sowie das etwa vorhandene Natron und phosphorsaure Alkali auf, während der grössere Theil der Kieselerde (zum Theil an Kali gebunden) nebst den übrigen Verunreinigungen (diese theils als Oxydhydrate, theils als kohlensaure oder phosphorsaure Verbindungen) zurückbleiben. Jedoch darf in letzterer Beziehung nicht unbemerkt bleiben, dass leise Spuren von Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan, Chrom, etwa vorhandener Thonerde und Kupfer mit in die Auflösung übergehen, und bei den nachherigen Abdampfungen nur theilweise wieder ausgeschieden werden. Die Anwendung des heissen Wassers ist jedenfalls derjenigen des kalten Wassers vorzuziehen, denn die Potasche wird dadurch leicht und vollständig aufgeschlossen. Durch mehrtägiges Stehen in der Kälte setzen sich die unlöslichen Materien als ein mehr oder weniger grauweisser Schlamm vollkommen zu Boden, und vom schwefelsauren Kali krystallisirt, wenn es in bedeutender Menge vorhanden, ein Theil heraus. Die von diesen Ausscheid-

ungen abfiltrirte Solution enthält aber noch das meiste schwefelsaure Kali, und alles Chlorkalium (nebst Kieselerde u. s. w.). Um diese Salze grösstentheils zu entfernen, wird zur Salzhaut verdunstet und nach abermaliger mehrtägiger Ruhe kolirt. Jetzt befindet sich in der Lauge noch etwas schwefelsaures Kali, Chlorkalium und Kieselerde, die endlich durch Eintrocknen derselben und Auflösen in so wenig als möglich kaltem Wasser wiederum zum Theil beseitigt werden. Eine vollständige Reinigung lässt sich, wie leicht einzusehen, auf diesem Wege nicht erzielen, doch genügt derselbe, um das kohlensaure Kali zu den meisten Zwecken anwendbar zu machen. Zum Abdampfen dürfen keine andern Geschirre, als eiserne (oder silberne) genommen werden, auch vermeide man hölzerne Tenakel, Spatel u. s. w., weil das Salz dieselben angreift und davon gelb wird.

Die beim ersten, zweiten und dritten Koliren erhaltenen Rückstände werden in einen bleiernen Kessel gebracht, mit Wasser übergossen, zur Sättigung des anhängenden kohlensauren Kalis mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und so auf schwefelsaures Kali benutzt.

b) Des Vorganges beim Glühen des Weinsteins (sauren, weinsteinsauren Kalis) ist bereits in dem Artikel „Kalium“ gedacht worden. Das durch Sättigen des Weinsteins mit Kalk und Eindampfen der Salzlauge erhaltene neutrale weinsteinsaure Kali verhält sich beim Glühen ganz ähnlich. Eine eigenthümliche Erscheinung bei dieser Operation ist das Auftreten von Ammoniak. Wenn man nämlich die kohlige Masse noch glühend aus dem Tiegel nimmt, so bemerkt man einen starken Geruch nach Ammoniak; die Bestandtheile desselben, Stickstoff und Wasserstoff, liefert offenbar die Luft und die Ursache seiner Bildung ist sicherlich die Kohle, in deren Poren sich die Gase verdichten und vereinigen. Das bei Anwendung des rohen Weinsteins häufig sich bildende Cyan rührt von den darin enthaltenen, aus dem Traubensafte niedergeschlagenen stickstoffhaltigen Materien her, deren Stickstoff sich mit einer Portion Kohlenstoff zu Cyan vereinigt, welches nun vom Kali unter Abscheidung des Sauerstoffs, der an eine andere Portion Kohlenstoff geht, gebunden wird. — Die geglühete Masse, ein Gemenge von kohlensaurem Kali, Kohle und etwas kohlensaurem Kalk (auch Spuren von Metallen), giebt an Wasser das kohlensaure Kali ab, während die übrigen Körper zurückbleiben. Auch Chlorkalium, wenn es im Weinstein vor-

handen, geht, nebst leisen Spuren von kohlensaurem Kalk und Eisen und dem etwa gebildeten Cyankalium mit in die Lösung über. Beim Abdampfen der Lauge in Eisen verwandelt sich das Cyankalium in Cyaneisenkalium und Kali.

3 M.-G. KCy, 1 M.-G. Fe und 1 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. 2 KCy + FeCy, 1 M.-G. KO und 1 M.-G. H.

Wird der Weinstein mit einer hinreichenden Quantität Salpeter gemengt, erhitzt, so erfolgt eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs der Weinsteinsäure, die verpuffte Masse sieht also nicht schwarz oder grau, sondern weiss aus. Die Weinsteinsäure von 3 M.-G. Weinstein entzieht nämlich der Salpetersäure von 10 M.-G. Salpeter 30 M.-G. Sauerstoff, bildet 12 M.-G. Wasser und 24 M.-G. Kohlensäure, von denen letztern 13 M.-G an das Kali des Weinsteins und Salpeters gehen, während die übrige Kohlensäure, das Wasser und das Stickoxydgas entweichen.

3 M.-G. $KO + C_4H_2O_5$, $HO + C_4H_2O_5$ und
10 M.-G. $KO + NO_5$ bilden:
13 M.-G. $KO + CO_2$, 11 M.-G. (freie) CO_2, 15 M.-G. HO
und 10 M.-G. NO_2.

7056 Theile Weinstein erfordern also 12650 Theile Salpeter oder 1 Theil Weinstein $1^4/_5$ Theile Salpeter. Dass man aber, um der vollständigen Verbrennung des Weinsteins versichert zu seyn, einen Ueberschuss von Salpeter, nämlich wenigstens 2 Theile, anwenden muss, und dass aus diesem Grunde das Präparat mit salpetersaurem oder salpetrigsaurem Kali verunreinigt wird, habe ich schon oben gesagt.

c) Sättigt man kohlensaures Kali mit Essigsäure, so entweicht die Kohlensäure und die etwa vorhandene Kieselerde scheidet sich in Flocken aus. Essigsaurer Baryt schlägt aus dieser essigsauren Kalilösung die Schwefelsäure, und essigsaures Silber die Salzsäure vollkommen nieder; die von beiden Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun: essigsaures Kali, überschüssig zugesetzten essigsauren Baryt und überschüssig zugesetztes essigsaures Silber. Beim Glühen der trocknen Salzmasse verwandelt sich das essigsaure Kali in kohlensaures, der essigsaure Baryt in kohlensauren und das essigsaure Silber, in metallisches Silber, welche alle mit Kohle gemengt zurückbleiben, während die übrigen Zersetzungsprodukte der Essigsäure entweichen. Statt des essigsauren Baryts und Silbers darf man

sich der resp. salpetersauren Salze nicht bedienen, weil der in der Auflösung bleibende Ueberschuss derselben beim Glühen des Salzes die Bildung von Cyan veranlassen würde. Das Glühen selbst darf nicht, wie beim Weinstein, auf die Weise geschehen, dass man alles Salz auf einmal in den Tiegel schüttet, sondern letzteres muss löffelweise und in Pausen eingetragen werden, weil es sehr stark aufschäumt.

Prüfung. Das reine kohlensaure Kali bildet ein schneeweisses krystallinisches Pulver ohne Geruch, von scharfem laugenhaftem Geschmack. An der Luft zieht es leicht Wasser an und zerfliesst. In der Weissglühhitze schmilzt es ohne sich sonst zu verändern. In Wasser löst es sich mit der grössten Leichtigkeit und ohne Farbe auf, in Weingeist ist es unlöslich. Sieht die wässrige Lösung auch nach dem Verdünnen trübe aus, so ist Kieselsäure die hauptsächlichste Ursache davon, und der Niederschlag löst sich dann in Aetzkalilauge ziemlich vollständig auf. Einen, wenn schon geringen Antheil an der Trübung können Eisen, kohlensaurer Kalk, Thonerde haben. Aber selbst wenn sich das Salz vollkommen in Wasser löst, kann Kieselerde darin seyn; man stellt in diesem Falle die Prüfung ganz so, wie es bei „Kalium oxydatum" angegeben, an. Auch wegen Ausmittelung der Schwefelsäure, Salzsäure, Thonerde, Magnesia, des Eisens, Kupfers und Kalkes verweise ich auf jenen Artikel. Cyan, gebildet aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des rohen Weinsteins beim Glühen, ferner beim Verpuffen des Weinsteins mit Salpeter etc., entdeckt man durch Zusatz von alter Eisenvitriollösung und hierauf Salzsäure im Ueberfluss. Ist Cyan zugegen, so bemerkt man jetzt eine blaue Färbung oder Trübung von Berlinerblau. Der chemische Process bei dieser Probe ist folgender. Das ursprüngliche Cyankalium ist, wie schon oben angedeutet wurde, durch das Abdampfen in Eisen in Cyaneisenkalium (und Kali) verwandelt worden. Eisenoxydhaltige Lösungen setzen sich damit in Berlinerblau und ein neues Kalisalz um, z. B.

3 M.-G. $(2\ KCy + FeCy)$ u. 2 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\ SO_3$ bilden:
1 M.-G. $3\ FeCy + 2\ Fe_2Cy_3$ und 6 M.-G. $KO + SO_3$.

Der blaue Niederschlag zeigt sich nicht eher, bis das gegenwärtige kohlensaure Kali gesättigt ist. Eisenoxydulhaltige Lösungen geben mit dem Cyaneisenkalium eigentlich nur weisses Eisencyanür.

1 M.-G. $2\,KCy + FeCy$ und 2 M.-G. $FeO + SO_3$ bilden:

3 M.-G. $FeCy$ und 2 M.-G. $KO + SO_3$,

aber der Niederschlag färbt sich schnell blau. Mangan, was in der Potasche nicht selten vorkommt und derselben eine blaugrüne Farbe ertheilt, lässt sich wegen seiner äusserst geringen Menge kaum durch Reagentien nachweisen. Chromoxyd, welches fast immer zugegen ist, entdeckt man nicht auf dem gewöhnlichen analytischen Wege, sondern nur durch ein eigenthümliches Verfahren, nämlich durch mehrtägiges Schütteln der Auflösung mit frisch gefälltem kohlensaurem Silberoxyd, Sammeln des grauen Niederschlags, Behandeln desselben mit sehr verdünnter Salpetersäure, und Glühen des von der Salpetersäure nicht angegriffenen schwarzgrauen Rückstandes mit kohlensaurem Natron; Auflösen der Masse in Wasser, Filtriren, Uebersättigen des (gelben) Filtrats mit Salzsäure, Kochen, Präcipitation mit Aetzkali in der Wärme, Trocknen und Glühen des Niederschlags. Das kohlensaure Silber fällt nämlich aus der Auflösung des kohlensauren Kalis selbst, wenn dasselbe aus dem Weinstein bereitet war: Eisenoxyd, Kalk, Kieselerde, Chlor und Chromoxyd. Die dunkle Farbe verdankt der Niederschlag einer organischen Silberverbindung, welche sich auf Kosten des zum Filtriren gebrauchten Papiers, hineingefallenen Staubes u. s. w. gebildet hat. Durch verdünnte Salpetersäure wird das beigemengte kohlensaure Silber, eine Spur Eisen und Kalk hinweggenommen. Durch Glühen des Rückstandes mit Soda verwandelt sich das Chromoxyd auf Kosten des Sauerstoffs der Luft in Chromsäure, welche sich mit Natron vereinigt; ein anderer Theil Soda bildet mit der Kieselerde kieselsaures Natron, noch ein anderer mit dem etwa vorhandenen Chlorsilber: Chlornatrium und metallisches Silber. Wasser zieht aus der geglühten Masse: vorzüglich chromsaures Natron, kieselsaures Natron und etwaiges Chlornatrium. Durch Uebersättigen mit Salzsäure fällt die Kieselsäure heraus, das Filtrat aber nimmt in der Kochhitze eine grüne Farbe an, indem die Chromsäure unter Entwicklung von Chlor in Chromoxyd (oder vielmehr in Chromchlorid) verwandelt wird.

2 M.-G. $NaO + CrO_3$ und 8 M.-G. HCl bilden:

2 M.-G. $NaCl$, 1 M.-G. Cr_2Cl_3, 3 M.-G. Cl und 8 M.-G. HO.

Aetzkali fällt aus dieser Flüssigkeit das Chromoxyd. Die Ausmittlung des Chroms im kohlensauren Kali hat indessen nur einen wissenschaftlichen Werth, denn man bedarf wenigstens eines

halben Pfundes Salz, um unzweideutige Anzeigen davon zu bekommen; sie führt aber zu gleicher Zeit zu der Entdeckung des Kalks, Eisenoxyds und der Kieselerde, von welchen nach meinen Erfahrungen kein kohlensaures Kali absolut frei ist.*) — In neuester Zeit ist man auf einen Gehalt von kohlensaurem Natron im kohlensauren Kali aufmerksam geworden, welcher theils zufällig, theils absichtlich seyn kann. Um diese Beimengung zu entdecken, sättigt man das Alkali genau mit Essigsäure, erwärmt zur vollkommenen Verjagung der Kohlensäure, concentrirt nöthigenfalls die Flüssigkeit und setzt eine Auflösung von neutralem antimonsaurem Kali hinzu. Es entsteht dadurch bei Gegenwart von Natron ein weisser körniger Niederschlag von antimonsaurem Natron, während das reine essigsaure Kali keine Trübung erleidet.

Um den Werth der käuflichen Potasche, d. h. ihren Gehalt an reinem kohlensaurem Kali schnell zu erfahren, kann man sich der folgenden leichten und bequemen Methode bedienen. 100 Gran Potasche löse man in der dreifachen Menge Wasser durch Kochen auf, filtrire die Solution in eine geräumige porcellanene Schale, wasche das Filtrum vollständig aus, erhitze die vereinigten Flüssigkeiten, nach Zusatz von 1 — 2 Tropfen Lackmustinktur, zum gelinden Sieden, und setze so lange eine Auflösung von 108 Gran reiner Weinsteinsäure in 392 Gran Wasser hinzu, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit constant violett bleibt. Nun wiege man die nicht verbrauchte Weinsteinsäurelösung, wodurch man die Menge der verbrauchten erfährt, und dividire letztere durch 5; der Quotient giebt die Procente des reinen kohlensauren Kalis in der Potasche an. Z. B. man habe von den 500 Gran Weinsteinsäurelösung 400 Gran zur Sättigung

*) Einmal ist mir Potasche vorgekommen, welche so beträchtlich viel Eisen *aufgelöst* enthielt, dass sie auf die gewöhnliche Weise gar nicht davon befreit werden konnte und daher auf schwefelsaures Kali verarbeitet werden musste. Das Eisen befand sich darin als *Oxydul*; an der Luft färbte sie sich allmählig gelbbraun, und liess dann beim Auflösen einen grossen Theil Eisen als Oxydhydrat zurück. Wenn man die von diesem Niederschlage befreiete Solution zur Trockne verdunstete, so erhielt man ein schwach grünlich-gelbes Salz, welches an der Luft abermals eine gelblich-braune Farbe annahm u. s. f. Durch Schwefelkalium konnte nur immer ein Theil des Eisens ausgefällt werden. Salpetersäure, sowie Cyanverbindungen enthielt diese Potasche nicht. Die ganze Erscheinung ist in der That höchst auffallend und merkwürdig.

bedurft, so enthält die Potasche 400 : 5 = 80 Procent kohlensaures Kali, denn

500 : 400 = 100 : 80.

Die Lackmustinktur hat den Zweck, den Sättigungspunkt genau erkennen zu lassen.

Kalium oxydatum bicarbonicum.

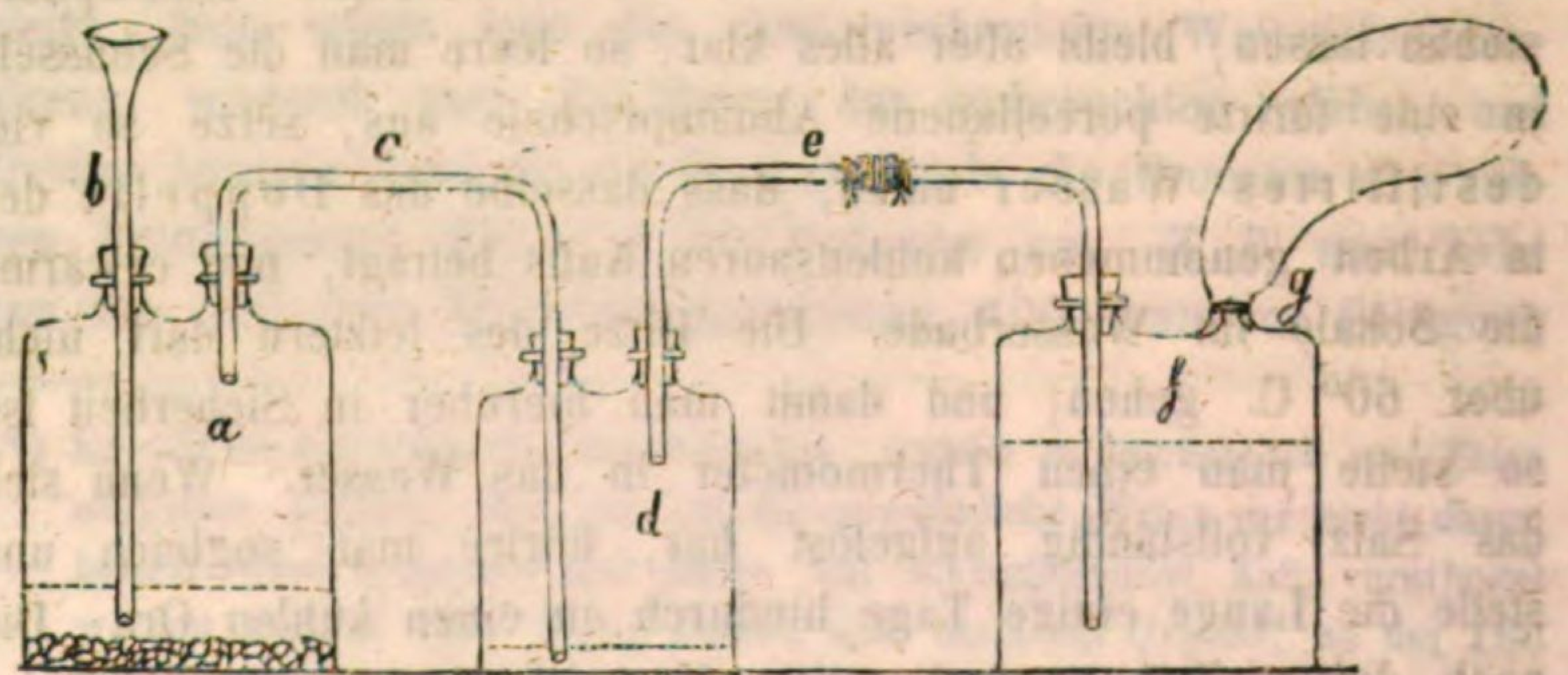
(Kali carbonicum acidulum. Doppelt kohlensaures Kali.)

Formel: $(KO + CO_2) + (HO + CO_2)$.

Bereitung. a) *Mittelst freier Kohlensäure.* Hat man Gelegenheit, die aus in geistiger Gährung befindlichen Flüssigkeiten (in Bier- oder Weinkellern) entwickelte Kohlensäure zu benutzen, so vertheile man eine beliebige Menge kohlensaures Kali (gereinigte Potasche) auf flache porcellanene Schüsseln etwa $^1/_3$ Zoll hoch, benetze dasselbe mit so viel Wasser, dass es davon ganz durchdrungen ist, ohne zu fliessen, und stelle die Schüsseln in die Nähe der Fässer, aus denen die Kohlensäure emporsteigt. Von Zeit zu Zeit (alle paar Tage) rühre man die Masse um; nach etwa 14 Tagen nehme man eine Probe davon, verdünne sie mit Wasser, filtrire und setze eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu. Erfolgt dadurch eine Trübung, so muss man das Salz noch in der Kohlensäure-Atmosphäre stehen lassen, bleibt aber alles klar, so leere man die Schüsseln in eine tarirte porcellanene Abdampfschale aus, setze so viel destillirtes Wasser hinzu, dass dasselbe das Doppelte des in Arbeit genommenen kohlensauren Kalis beträgt, und erwärme die Schale im Wasserbade. Die Hitze des letztern darf nicht über 60° C. gehen, und damit man hierüber in Sicherheit ist, so stelle man einen Thermometer in das Wasser. Wenn sich das Salz vollständig aufgelöst hat, filtrire man sogleich und stelle die Lauge einige Tage hindurch an einen kühlen Ort. Die nach dieser Zeit angeschossenen Krystalle befreie man von der Mutterlauge, verdunste letztere im Wasserbade zur Hälfte, lasse abermals krystallisiren und wiederhole das Abdampfen noch einmal. Die jetzt noch vorhandene Lauge wird zur Trockne verdunstet und als einfach kohlensaures Kali benutzt. Sämmtliche Krystalle lasse man auf Druckpapier ausgebreitet an der Luft trocknen und bewahre sie an einem kühlen Orte auf. Sie werden ebensoviel

oder etwas mehr betragen, als das in Arbeit genommene kohlensaure Kali wog.

Ist man genöthigt, sich die Kohlensäure selbst zu bereiten, so verfahre man wie folgt. In eine gläserne, mit zwei Oeffnungen versehene (sogenannte Woulff'sche) Flasche schütte man 1 Theil kohlensaures Kali und 3 Theile Wasser, ferner in eine andere zweihalsige Flasche 1 Theil kohlensauren Kalk in ganzen Stücken (Kalkspath oder Marmor) und 1 Theil Wasser, füge in den einen Hals der letztern Flasche mittelst eines Korkstöpsels eine oben trichterförmig erweiterte Glasröhre so ein, dass sie fast bis auf den Boden der Flasche reicht, und in den andern Hals eine Gasentwicklungsröhre, deren äusseres Ende so tief in den einen Tubus einer dritten (kleinern) Woulff'schen Flasche, worin sich 1 Zoll hoch Wasser befindet, reicht, dass ihre Mündung in das Wasser taucht. In den andern Tubus dieser kleinern Flasche kitte man eine zweite etwas weite Gasentwicklungsröhre, welche mit ihrem längern Schenkel ein paar Zoll tief in die kohlensaure Kalilösung der ersterwähnten Flasche reicht. Die erste Röhre (welche aus der Gasentwicklungsflasche führt) kann von Blei, die zweite aber muss von Glas, etwa in der Mitte durchschnitten und hier durch einen Streifen Kautschuk verbunden seyn, damit sie einige Beweglichkeit darbietet. Zur Verdeutlichung des Gesagten dient der nachstehende Holzschnitt.



a ist die Gasentwicklungsflasche mit dem kohlensauren Kalke, *b* die Trichterröhre, *c* die bleierne Röhre, *d* die Waschflasche, *e* die gläserne Röhre, *f* die Flasche mit der Kalilösung. Nachdem alle Oeffnungen, bis auf den Tubus *g*, sorgfältig verschlossen sind, giesse man durch den Trichter *b* eine Portion gemeine

Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht, und fahre, wenn das Brausen grösstentheils aufgehört hat, mit dem Nachgiessen der Säure fort; die Flasche *f* wird von Zeit zu Zeit umgeschwenkt. Gleich im Anfange, wenn die Gasentwicklung etwa $^1/_4$ Stunde lang gedauert hat, binde man eine feuchte und durch Zusammendrehen luftleer gemachte Kalbsblase luftdicht über den Tubus *g*. Die Blase wird durch die nachströmende, nun jedes Auswegs beraubte Kohlensäure sogleich anschwellen, aber nach und nach wieder zusammensinken, wenn die Entbindung des Gases aus der Flasche *a* nachlässt. Durch neuen Zusatz von Säure zu dem Kalke schwillt sie wieder an, entleert sich nach und nach wieder und dieses Spiel dauert so lange, bis die alkalische Lauge vollständig mit Kohlensäure gesättigt ist; sie bleibt dann angeschwollen und aus der Trichterröhre fängt die Flüssigkeit der Flasche *a* an emporzusteigen. Dieser Zeitpunkt wird eintreten, wenn der kohlensaure Kalk aufgelöst und ohngefähr 3 Theile Säure verbraucht worden sind. Die Operation darf nicht übereilt, daher die Entwicklung der Kohlensäure nicht durch Wärme unterstützt werden. In Folge der Absorption der Kohlensäure erwärmt sich nach und nach der Inhalt der Flasche *f*, was aber nicht durch künstliche Abkühlung verhindert werden muss, denn die Wärme befördert zugleich die Bildung des doppeltkohlensauren Kalis. Sollte nach mehrstündiger Ruhe des Apparates die Blase ganz wieder zusammen gesunken seyn, so muss in die Flasche *a* noch etwas kohlensaurer Kalk gegeben und abermals Kohlensäure entwickelt werden, was man aber selten nöthig haben wird. Der Inhalt der Flasche *f* wird nun sammt dem ausgeschiedenen Salze in eine porcellanene Schale geschüttet, diese, wie oben angegeben, im Wasserbade erwärmt, die Lauge nach erfolgter Auflösung des Salzes filtrirt und wie dort zur Krystallisation befördert.

b) *Mittelst kohlensaurem Ammoniak.* Wenn man nur im Kleinen arbeiten will, so lässt sich das doppeltkohlensaure Kali auch auf folgende bequeme Weise darstellen. 2 Th. kohlensaures Kali löse man in einer porcellanenen Schale in 6 Th. Wasser auf, setze 1 Theil zerriebenes kohlensaures Ammoniak hinzu, erwärme das Ganze im Wasserbade (s. oben) unter beständigem Umrühren so lange, bis sich kein ammoniakalischer Geruch mehr entwickelt und filtrire. Die klare Lauge lasse man an einem kühlen Orte anschiessen, und wiederhole das Verdunsten zur Krystallisation noch ein- oder zweimal. Die

letzte Mutterlauge verdunste man zur Trockne und verwende diesen Rückstand als einfach kohlensaures Kali.

Vorgang. a) Das einfach kohlensaure Kali ist fähig, noch 1 ganzes M.-G. Kohlensäure aufzunehmen und sich damit zu einem leicht krystallisirbaren Salze zu verbinden. Die im Kali etwa vorhandene Kieselsäure wird dadurch ausgeschieden und unlöslich gemacht. Die Kohlensäure, welche man zu diesem Zweck aus in geistiger Gährung befindlichen Flüssigkeiten anwendet, entsteht durch das Zerfallen des Zuckers in diese Säure und in Alkohol bei Gegenwart eines Ferments.

1 M.-G. $C_{12}H_{12}O_{12}$ (wasserfreier Traubenzucker) bildet:

2 M.-G. $C_4H_6O_2$ und 4 M.-G. CO_2.

Das Befeuchten des Salzes hat den Vortheil, dass die Kohlensäure schneller absorbirt wird. Die Prüfung des einige Zeit der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt gewesenen Salzes mittelst schwefelsaurer Magnesia geschieht, um zu erfahren, ob noch viel einfach kohlensaures Kali vorhanden ist, in welchem Falle ein Niederschlag von kohlensaurer Magnesia entstehen würde, während das doppelt kohlensaure Kali von der schwefelsauren Magnesia wohl zersetzt (es bildet sich doppelt kohlensaure Magnesia und schwefelsaures Kali), aber (in der Kälte) nicht getrübt wird. Diese Probe ist zwar nicht sehr genau, weil auch ein eine geringe Menge einfach kohlensaures Kali enthaltendes doppelt kohlensaures Kali durch schwefelsaure Magnesia keine Trübung erleidet, genügt aber für den vorliegenden Zweck. Das Erwärmen des Salzes mit dem Wasser, um eine vollständige und gesättigte Auflösung zu erzielen, darf nur bis zu der angegebenen Temperatur, und nicht höher, am allerwenigsten bis zum Kochen, gesteigert werden, weil sonst die Verbindung Kohlensäure verliert und sich wieder in einfach kohlensaures Kali umwandelt. Gänzlich lässt sich der Verlust von etwas Kohlensäure nicht vermeiden, man darf also nicht hoffen, alles in Arbeit genommene einfach kohlensaure Kali als doppelt kohlensaures zu erhalten, was indessen von weiter keinem erheblichem Nachtheile ist, denn die nach der zweiten oder dritten Krystallisation noch übrige Mutterlauge kann als einfach kohlensaures Kali verwendet werden.

Bei Anwendung des kohlensauren Kalks zur Entwicklung der Kohlensäure bildet sich mittelst Salzsäure zugleich Chlorcalcium und Wasser, welche im Entwicklungsgefässe bleiben.

1 M.-G. $CaO + CO_2$ und 1 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. $CaCl$, 1 M.-G. HO und 1 M.-G. CO_2.

625 Theile kohlensaurer Kalk bedürfen also 455 Theile wasserfreie oder 1750 Theile wasserhaltige (26procentige) Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht. Das aufsteigende Gas reisst stets Spuren von salzsaurem Kalk mit sich; damit aber die Kaliflüssigkeit nicht damit verunreinigt wird, ist die Waschflasche *d* angebracht, aus welcher nun erst das gereinigte Gas weiter gelangt. Damit die Zerlegung des kohlensauren Kalks nicht zu stürmisch erfolge, bediene man sich ganzer Stücke. Die verdünnte Schwefelsäure kann nicht, statt der Salzsäure, mit gleich günstigem Erfolge angewandt werden, weil sich dann schwerlöslicher Gyps bildet, welcher den noch nicht zerlegten kohlensauren Kalk inkrustirt und die weitere Einwirkung der Säure verhindert. Das aus 625 Th. kohlensaurem Kalk entwickelte Kohlensäuregas ist im Stande, 865 Theile kohlensaures Kali in doppeltkohlensaures zu verwandeln, denn

1 M.-G. CO_2, 1 M.-G. $KO + CO_2$ und 1 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $(KO + CO_2) + (HO + CO_2)$.

Da aber immer ein gewisser Theil Kohlensäure (durch Absorption von Seite der Flüssigkeiten in den ersten beiden Flaschen) verloren geht, so muss etwas mehr davon erzeugt, die Menge des Kalkcarbonats also vermehrt werden. Die an dem einen Tubus der Flasche *f* angebrachte Blase soll theils dazu dienen, einen weitern Verlust von Kohlensäure zu verhindern, theils anzeigen, wann die Kalilösung mit Kohlensäure gesättigt ist, in welchem Falle, bei fernerm Nachströmen des Gases, über derselben eine Atmosphäre von Kohlensäure entsteht, welche die Blase in Spannung erhält. Die Blase darf man desshalb nicht gleich im Anfange anfügen, weil der Apparat atmosphärische Luft enthält, die erst durch Kohlensäure ausgetrieben und ersetzt werden muss; beobachtet man diese Vorsicht nicht, so ist die Blase wohl im Stande, ein Entweichen von Kohlensäure zu verhindern, allein sie wird dann s t e t s in Spannung bleiben, mithin den Sättigungspunkt der Kalilösung nicht anzeigen. Ein anderer Uebelstand des sofortigen Anfügens der Blase besteht darin, dass durch die beständig nachströmende Kohlensäure die in der Flasche *f* zusammengedrängte atmosphärische Luft nach und nach theilweise in die zweite und erste Flasche zurückgedrängt, und aus letzterer, schon wenn die Operation noch lange nicht beendigt ist, Flüssig-

keit durch die Trichterröhre getrieben wird. Die übrige Manipulation ergiebt sich aus dem früher Gesagten.

Bedient man sich, wie es hier recht gut angeht, des kohlensauren Kalis aus der Potasche, so bildet sich beim Einstreichen der Kohlensäure zuerst eine flockige Trübung von Kieselerde (welche von der Kohlensäure verdrängt wird), und erst später erfolgt (wegen Mangel an hinreichendem Wasser) eine krystallinische Ausscheidung von doppelt kohlensaurem Kali. Damit sich durch das Herauskrystallisiren des Salzes die Glasröhre nicht verstopft, muss dieselbe etwas weit gewählt werden. Die dem Potaschenkali anhängenden fremden Salze (salz- und schwefelsaures Kali) bleiben, wenn sie nicht in zu grosser Menge vorhanden sind, vollständig in der letzten Mutterlauge.

Die in der Entwicklungsflasche befindliche Flüssigkeit kann auf salzsauren Kalk benutzt werden.

b) Das kohlensaure Ammoniak giebt in der Wärme seine Säure an das einfach kohlensaure Kali, bildet doppelt kohlensaures Kali, und das Ammoniak entweicht. Es ist hier ganz gleichgültig, ob man sich des anderthalbfachen oder des zweifachen kohlensauren Ammoniaks bedient, denn

$$3 \text{ M.-G. } KO + CO_2,\ 1 \text{ M.-G. } 2\,NH_4O + 3\,CO_2 \text{ und } 1 \text{ M.-G. } HO \text{ bilden:}$$

$$3 \text{ M.-G. } (KO + CO_2) + (HO + CO_2) \text{ und } 2 \text{ M.-G. } NH_3.$$

Oder: $2 \text{ M.-G. } KO + CO_2 \text{ und } 1 \text{ M.-G. } (NH_4O + CO_2) + (HO + CO_2) \text{ bilden:}$

$$2 \text{ M.-G. } (KO + CO_2) + (HO + CO_2) \text{ und } 1 \text{ M.-G. } NH_3.$$

2595 Theile kohlensaures Kali erfordern also 1475 Theile anderthalb-kohlensaures Ammoniak, oder 1730 Theile des erstern 988 Theile zweifach-kohlensaures, mithin immerhin 2 Theile kohlensaures Kali beinahe 1 Theil von einem der Ammoniaksalze. Auch hier schlägt sich aus kieselerdehaltigem Kali die Kieselerde nieder. Das Auffangen (und Wiederbenutzen) des entweichenden Ammoniaks ist hier nicht wohl auszuführen, weil die Flüssigkeit beständig umgerührt werden muss.

Prüfung. Das doppeltkohlensaure Kali krystallisirt in luftbeständigen, wasserhellen, schief rhombischen Säulen oder Tafeln, ist geruchlos und von milde salzigem, hintennach schwach laugenhaftem Geschmack. In der Hitze verliert es, ohne zu schmelzen, die Hälfte seiner Kohlensäure und sein Wasser, und hinterlässt einfach kohlensaures Kali. Kaltes Wasser löst von dem Salze $^1/_4$,

heisses dagegen schon sein gleiches Gewicht auf; die Lösung reagirt schwach alkalisch, wird aber bei längerm Verweilen in der Hitze immer alkalischer, weil sich nach und nach einfach-kohlensaures Kali bildet. Weingeist nimmt nur Spuren des Salzes auf. Wird es an der Luft feucht, so enthält es einfach-kohlensaures Kali; in diesem Falle entsteht in der Auflösung durch schwefelsaure Magnesia eine Trübung, jedoch ist diese Probe, wie schon oben angegeben, nicht sehr genau, weil geringe Antheile einfach kohlensaures Kali im doppelt kohlensauren dadurch nicht angezeigt werden. Besser eignet sich dazu eine Solution des Quecksilberchlorids, welches im doppelt kohlensauren Kali einen weissen Niederschlag von doppelt kohlensaurem Quecksilberoxyd hervorbringt, der sich aber nach kurzer Zeit unter Entbindung von Kohlensäure in ein braunrothes basisches Salz verwandelt. Enthält dagegen das Präparat einfach kohlensaures Kali, so entsteht gleich im Anfange ein gefärbter, gelblicher bis bräunlicher, Niederschlag. Andere Verunreinigungen, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Metalle, sind wie bei „Kali causticum“ zu ermitteln.

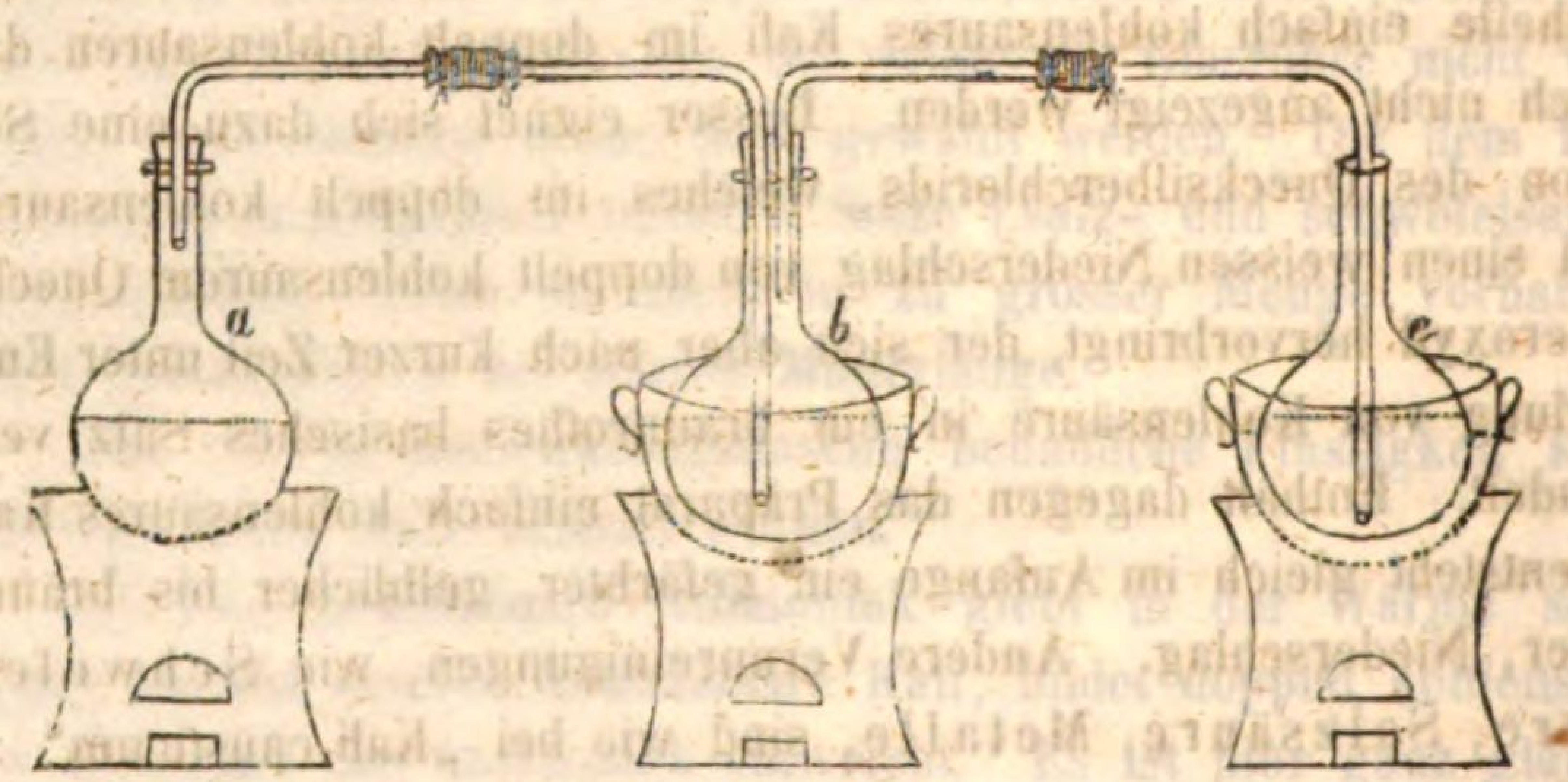
Kalium oxydatum chloricum.

(Kali muriaticum oxygenatum. Chlorsaures Kali, oxydirt-salzsaures Kali.)

Formel: $KO + ClO_5$.

Bereitung. 3 Theile kohlensaures Kali (aus der Potasche) löse man in 20 Theilen Wasser auf, reibe mit dieser Auflösung 8 Theile Kalkhydrat recht innig zusammen, bis alle Klumpen verschwunden und ein gleichförmiger Brei entstanden ist, und schütte denselben in einen Glaskolben, welcher zu $^3/_4$ davon angefüllt wird. Den Kolben verschliesse man mit einem Korkstöpsel, in welchen 2 Löcher gebohrt sind, eins zur Aufnahme der zum Einleiten des Chlors bestimmten Glasröhre, die beinahe bis auf den Boden des Kolbens reichen muss, das andere zur Einfügung einer Glasröhre, welche wie dort in einen zweiten, ebenso wie jener mit einem Brei aus 3 Th. kohlensaurem Kali, 20 Th. Wasser und 8 Th. Kalkhydrat anzufüllenden Kolben mündet. Die Glasröhren dürfen nicht zu eng seyn, nicht unter $^1/_3$ Zoll im Durchmesser halten und müssen aus 2 Stücken be-

stehen, welche durch Kautschuk-Streifen oder Röhren verbunden sind, damit sie einige Beweglichkeit darbieten und beim Umschütteln der Kolben nicht abbrechen. Beide Kolben werden auf einem Strohkranze in's Wasserbad gestellt. Die Entwicklung des Chlors geschieht ebenfalls in einem Kolben aus einer Mischung von 1 Th. Braunstein, 1 Theil Wasser und 3 Theilen roher Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht. Der ganze Apparat bietet folgende Ansicht dar.



Alle Oeffnungen werden sorgfältig mit Kitt und Blase verschlossen, bis auf die des Kolbens *c*, welche man mit einer Blase nur locker umgiebt. Sobald das Chlor anfängt sich zu entbinden (was durch untergelegtes Kohlenfeuer befördert werden muss), erwärme man auch die Wasserbäder, worin die Kolben *b* und *c* stehen, so dass das Wasser fast zum Sieden kommt; später bedürfen diese Kolben fast gar keiner künstlichen Erwärmung mehr, weil sich ihr Inhalt durch die Absorption des Chlors nach und nach von selbst erwärmt. Die Kolben müssen von Zeit zu Zeit umgeschüttelt werden. Das Hineinleiten von Chlor wird so lange fortgesetzt, bis der Inhalt des Kolbens *b* sein milchiges Ansehn ganz oder beinahe ganz verloren hat, bis zu welchem Zeitpunkte man auf 3 Theile kohlensaures Kali und 8 Theile Kalkhydrat (für je einen Kolben verstanden, also im Ganzen auf 6 Th. kohlensaures Kali und 16 Theile Kalkhydrat) 50 Theile Braunstein und 150 Theile Salzsäure verbraucht haben wird. Nun nehme man den Apparat, noch ehe er erkaltet ist (um ein Zurücksteigen zu verhindern) aus einander, setze den Kolben *c* an die Stelle des Kolbens *b*, beschicke einen neuen Kolben mit dem aus kohlensaurem Kali, Kalk und Wasser bestehenden Brei, placire ihn da, wo der Kolben *c* stand, leite neuerdings so lange Chlor hinein,

bis der Inhalt des erstern wiederum gesättigt ist, und fahre in dieser Weise fort, bis man die gewünschte Menge chlorsaures Kali bereitet hat. Mag nun eine solche zweite, dritte u. s. w. Operation vorgenommen werden oder nicht, so hat diess auf die fernere Behandlung weiter keinen Einfluss. Den Kolben *c* nämlich, in welchem sich der halb mit Chlor gesättigte Brei befindet, stelle man bei Seite, den Kolben *b* aber erhitze man im Wasserbade so lange, bis sich kein Geruch nach Chlor mehr daraus entwickelt, verdünne darauf erforderlichen Falles seinen Inhalt mit so viel Wasser, dass das Ganze 36 Theile wiegt, erhitze abermals und filtrire, wenn alles Salz aufgelöst worden ist. Die nach eintägigem Stehen in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle sondere man von der Mutterlauge und verdunste diese zur Gewinnung neuer Krystalle. Sollte nach dem zweiten oder dritten Verdunsten die Lauge ganz zu einer Salzmasse erstarren, so übergiesse man sie mit wenig Wasser, worin sich der mit angeschossene salzsaure Kalk bald vollständig auflösen wird, während das noch vorhandene chlorsaure Kali grösstentheils zurückbleibt. Sämmtliches chlorsaure Kali muss durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Die Ausbeute beträgt von 3 Th. kohlensaurem Kali und 8 Th. Kalkhydrat 4 bis $4^1/_2$ Theile.

Ist man im Besitze von Chlorkalium (welches häufig bei chemischen Arbeiten als Nebenprodukt gewonnen wird), so bediene man sich desselben statt des kohlensauren Kalis, mit der einzigen Abänderung, dass auf 3 Theile Chlorkalium und 20 Th. Wasser 9 Th. Kalkhydrat kommen. Ich würde selbst rathen, bei Mangel an Chlorkalium, die oben vorgeschriebene Menge kohlensaures Kali zuvor mit roher Salzsäure zu sättigen, und diese Lauge (unter Berücksichtigung des darin enthaltenen Wassers) als Chlorkalium anzuwenden.

Vorgang. Wenn Chlor in trocknes Kalkhydrat oder in Kalkbrei geleitet wird, so bildet sich anfänglich immer eine bleichende Verbindung (der sogenannte Chlorkalk), indem der Sauerstoff von 1 M.-G. Kalk an 1 M.-G. Chlor tritt und unterchlorige Säure bildet, welche sich mit 1 M.-G. Kalk zu unterchlorigsaurem Kalk (dem wirksamen [bleichenden] Bestandtheile des Chlorkalks) vereinigt; ein zweites Mischungsgewicht Chlor geht an den seines Sauerstoffs beraubten Kalk und stellt das Chlorcalcium dar.

2 M.-G. CaO und 2 M.-G. Cl bilden:

1 M.-G. CaO + ClO und 1 M.-G. CaCl.

Ein grosser Theil Kalk bleibt aber noch unverändert und bildet einen Gemengtheil des käuflichen Chlorkalks. Leitet man mehr Chlor hinzu, so wird zwar dieser freie Kalk auch in die bleichende Verbindung übergeführt, allein gleichzeitig geht mit der schon erzeugten eine anderweitige Veränderung vor, welcher zuletzt der ganze Kalk unterliegt. Das bereits erzeugte Chlorcalcium bleibt dabei indifferent, der unterchlorigsaure Kalk aber zerlegt sich dergestalt, dass aus 3 M.-G. desselben 2 M.-G. Chlorcalcium und 1 M.-G. chlorsaurer Kalk entstehen.

3 M.-G. $CaO + ClO$ bilden:
2 M.-G. $CaCl$ und 1 M.-G. $CaO + ClO_5$,

so dass also 6 M.-G. Kalk und 6 M.-G. Chlor als Endresultat 5 M.-G. Chlorcalcium und 1 M.-G. chlorsauren Kalk liefern.

6 M.-G. CaO und 6 M.-G. Cl bilden:
5 M.-G. $CaCl$ und 1 M.-G. $CaO + ClO_5$.

Kali (oder Natron) verhält sich wie Kalk, und ersetzt man 1 M.-G. Kalk durch 1 M.-G. Kali, so bildet sich, statt 1 M.-G. chlorsaurem Kalk, 1 M.-G. chlorsaures Kali; letzteres, und nicht Chlorkalium, aus dem Grunde, weil es in Wasser schwerer auflöslich ist, als der chlorsaure Kalk. Wendet man, wie hier, statt reinem Kali kohlensaures an, so erzeugt sich anfänglich kohlensaurer Kalk, dieser wird aber weiterhin durch das Chlor wieder zerlegt und die Kohlensäure ausgetrieben. Früher wurde zur Darstellung des chlorsauren Kalis kein Kalk, sondern bloss kohlensaures Kali genommen, was das Präparat sehr vertheuerte, denn man erhielt dabei $^5/_6$ des Kalis als Chlorkalium wieder, welches wenig Werth hat. Jetzt, wo der Kalk den Sauerstoff für die Chlorsäure liefern muss, kommt dasselbe weit billiger zu stehen, am billigsten aber unter gleichzeitiger Zuziehung des Chlorkaliums (statt des kohlensauren Kalis), wenn dasselbe als Nebenprodukt (z. B. bei der Bereitung der Weinsteinsäure) gewonnen war; man bedarf aber auf 1 M.-G. desselben 6 M.-G. Kalk, denn

1 M.-G. KCl und 6 M.-G. CaO bilden:
6 M.-G. $CaCl$ und 1 M.-G. $KO + ClO_5$.

2775 Theile Kalkhydrat erfordern demnach 933 Th. Chlorkalium, oder 5 M.-G. = 2312 Th. Kalkhydrat 865 Th. kohlensaures Kali. Um das Kali in chlorsaures und den Kalk in Chlorcalcium zu verwandeln, sind 6 M.-G. = 2658 Th. Chlor nöthig und diese entsprechen 2733 Th. wasserfreier Salzsäure

oder 10500 Theilen Säure von 1,130 spec. Gew. Aus dem Artikel „Chlorum aquosum" ist ersichtlich, dass beim Behandeln der Salzsäure mit Braunstein nur die Hälfte ihres Chlors frei entweicht, während die andere Hälfte an das Mangan tritt; folglich muss die Quantität der Salzsäure verdoppelt werden. Allein 21000 Theile Salzsäure sind, wie die Erfahrung lehrt, nicht im Stande, 1 M.-G. Kali und 5 M.-G. Kalk vollständig in chlorsaures Kali und Chlorcalcium zu verwandeln, weil immer eine Portion Chlor, ohne von den Basen gebunden zu seyn, entweicht, was sich nicht verhindern lässt. Aus diesem Grunde wurde oben weit mehr Salzsäure und Braunstein vorgeschrieben, als die Rechnung verlangt. Um nun das aus dem (ersten) Kalkbrei entweichende Chlor nicht ganz zu verlieren, wird noch ein zweiter Kolben (*c*) angefügt; etwas Chlor entweicht zwar auch aus diesem, indessen möchte ich nicht anrathen, noch mehr Kolben anzubringen, weil der Apparat dadurch zu unbequem wird. Im Anfange erfolgt die Absorption des Chlors so vollständig, dass man selbst ganz in der Nähe des Apparates nicht den mindesten Geruch nach Chlor bemerkt; erst in der zweiten Hälfte der Arbeit erscheint der leere Raum in dem Kolben *b* grünlich gelb und von jetzt an geht auch Gas in den Kolben *c*. Ein bedeutendes Beförderungsmittel der Absorption des Chlors und somit der ganzen Arbeit besteht in dem Erwärmen des Kalkbreies; unterlässt man diess, so bedarf man wenigstens noch einmal so viel Chlormischung, verliert also an Zeit und Material. Ferner dürfen auf 8 Th. Kalk nicht mehr als 24 Th. Wasser genommen werden, denn je concentrirter derselbe dem Chlor dargeboten wird, um so schneller zerlegt er sich. Damit sich nun theils durch die breiige Masse, theils später durch das sich ausscheidende Salz die Glasröhren nicht verstopfen, wähle man solche, die wenigstens $^1/_3$ Zoll innern Durchmesser haben. Wenn das Hineinleiten des Chlors einige Zeit gedauert hat, färbt sich der Kalkbrei rosenroth, was eine Folge der Bildung von Eisensäure, aus dem im Kalk nie fehlenden Eisenoxyde, ist.

1 M.-G. Fe_2O_3, 3 M.-G. Cl und 3 M.-G. HO bilden:
2 M.-G. FeO_3 und 3 M.-G. HCl.

Allmählig wird der Kalkbrei immer dünner, bis er (bei der vorgeschriebenen Quantität Salzsäure und Braunstein) zuletzt fast ganz verschwindet und an seiner Stelle ein Theil des gebildeten chlorsauren Kalis beim Erkalten niederfällt. Das nun folgende Erhitzen im offenen Kolben hat zum Zweck, das freie (überschüssige) Chlor

31 *

zu entfernen und das eisensaure Kali zu zersetzen, welches letztere dann in freies Kali, Eisenoxyd und Sauerstoff zerfällt.

2 M.-G. $KO + FeO_3$ geben:

2 M.-G. KO, 1 M.-G. Fe_2O_3 und 3 M.-G. O.

Die bei der Krystallisation des chlorsauren Kalis abfallende Mutterlauge kann zur Trockne gebracht, geglüht und als roher salzsaurer Kalk verwendet werden.

Prüfung. Das reine chlorsaure Kali krystallisirt in luftbeständigen, wasserhellen, perlmutterglänzenden, schief rhombischen Tafeln, ist geruchlos und besitzt einen kühlenden, unangenehmen Geschmack. In der Hitze schmilzt es, entwickelt Sauerstoffgas und verwandelt sich endlich in Chlorkalium.

1 M.-G. $KO + ClO_5$ bildet:

1 M.-G. KCl und 6 M.-G. O.

(Das Nähere über diese Zersetzung ist in dem Artikel „Kali superchloricum" angeführt). Mit brennbaren Körpern z. B. Kohle, Schwefel, zusammengerieben, verursacht es Detonationen, die selbst bei geringen Quantitäten höchst gefährlich werden können; der Sauerstoff ist nämlich in diesem Salze nicht sehr fest gebunden, und trennt sich, wenn er Gelegenheit hat anderweitige Verbindungen einzugehen, schon bei gewöhnlicher Temperatur davon. Mit Schwefel entsteht dann Schwefelsäure, welche an das Kali tritt, während Chlor und der übrige Sauerstoff entweichen.

1 M.-G. $KO + ClO_5$ und 1 M.-G. S bilden:

1 M.-G. $KO + SO_3$, 1 M.-G. Cl und 2 M.-G. O.

Mit Kohle entsteht Kohlensäure, welche fortgeht und Chlorkalium bleibt zurück:

1 M.-G. $KO + ClO_5$ und 3 M.-G. C bilden:

1 M.-G. KCl und 3 M.-G. CO_2.

Der heftige Knall wird dadurch erzeugt, dass der in Freiheit gesetzte Sauerstoff die umgebende Luft verdrängt, welche sich aber, nach der unmittelbar darauf folgenden Condensation des Sauerstoffs (d. h. Verbindung des Sauerstoffs mit dem brennbaren Körper), sogleich wieder in den vorher eingenommenen Raum stürzt. — Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz in 16 Theilen, in der Kochhitze in 2 Theilen Wasser auf; Weingeist von 80% löst bei gewöhnlicher Temperatur nur $^1/_{120}$, in der Wärme aber weit mehr auf; die Auflösungen reagiren neutral. Am gewöhnlichsten ist das Salz mit Chlorkalium verunreinigt; salpetersaures Silber erzeugt alsdann den bekannten Niederschlag

von Chlorsilber. Wird es an der Luft feucht, so hängt ihm Chlorcalcium an, was noch bestimmter durch oxalsaures Ammoniak zu entdecken ist. Eine gelbliche Farbe deutet auf Eisen, und Kaliumeisencyanür bringt in diesem Falle einen blauen Niederschlag hervor (s. S. 17). Beigemengter Salpeter lässt sich erkennen, wenn man eine Probe des Salzes anhaltend glüht, hierauf in Wasser auflöst und mit Curcumapapier prüft, welches sich braun färben wird. Der Salpeter verliert nämlich zum Theil seine Säure (s. Kali nitricum), während vom reinen chlorsauren Kali neutral reagirendes Chlorkalium zurückbleibt.

Kalium oxydatum chromicum neutrale.

(Neutrales chromsaures Kali.)

Formel: $KO + CrO_3$.

Bereitung. In einer porcellanenen Schale übergiesse man 2 Theile zweifach-chromsaures Kali mit 6 Theilen destillirten Wassers, erhitze bis nahe zum Sieden, setze so lange trocknes kohlensaures Kali hinzu, als noch Aufbrausen erfolgt (bis zu welchem Punkte fast 1 Theil dieses Carbonats verbraucht seyn wird), filtrire nöthigenfalls noch heiss, und stelle die klare Flüssigkeit in die Kälte. Die über den nach einiger Zeit angeschossenen Krystallen stehende Lauge dampfe man weiter ein und lasse sämmtliche Krystalle in gelinder Wärme trocknen.

Vorgang. Das zweifach-chromsaure Kali bedarf zu seiner Sättigung ein gleiches M.-G. Kali.

1 M.-G. $KO + 2\ CrO_3$ und 1 M.-G. $KO + CO_2$ bilden:

2 M.-G. $KO + CrO_3$ und 1 M.-G. CO_2.

1858 Theile zweifach-chromsaures Kali bedürfen also 865 Theile kohlensaures Kali. Wenn die saure Reaction des ersten Salzes bereits aufgehoben ist, hat es sich noch nicht ganz in neutrales Salz verwandelt, denn letzteres reagirt alkalisch; man muss daher jedenfalls so lange kohlensaures Kali hinzufügen, bis kein Aufbrausen mehr entsteht.

Prüfung. Das neutrale chromsaure Kali krystallisirt in citronengelben, gerade rhombischen Prismen und Pyramiden, ist luftbeständig, schmeckt kühlend, anhaltend bitter und metallisch,

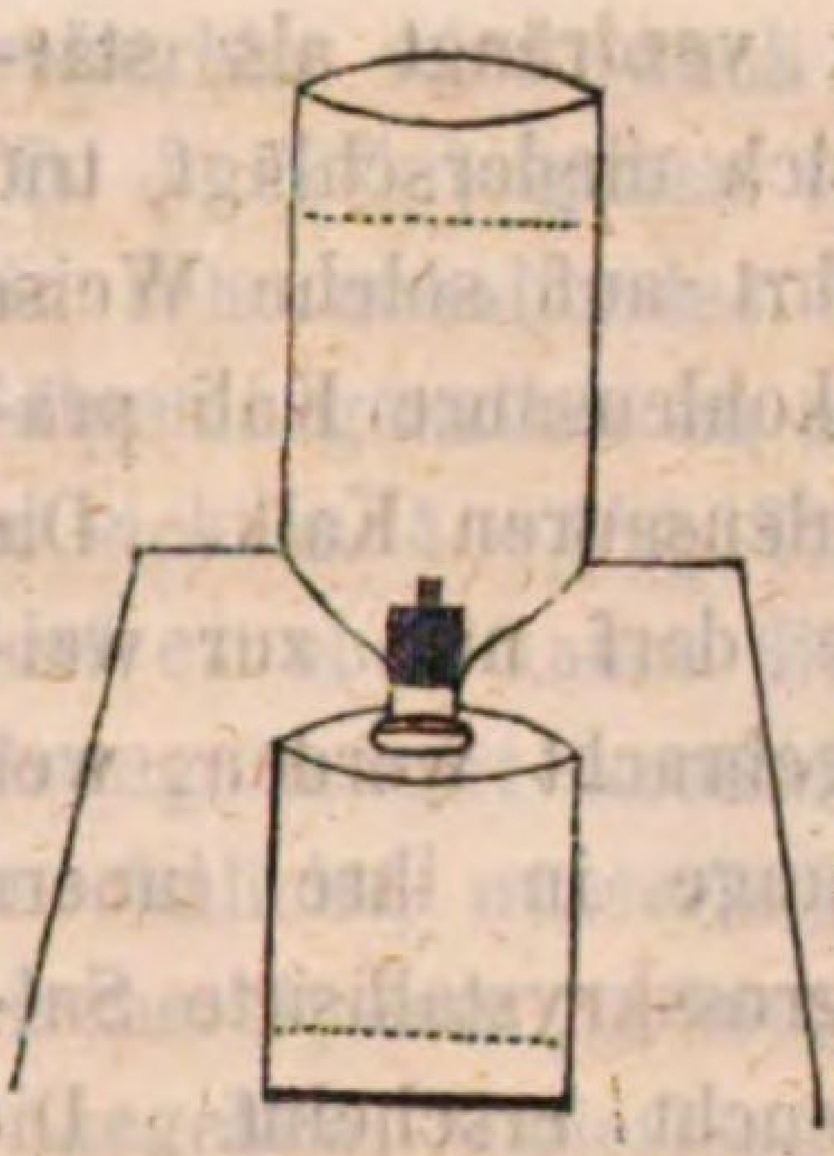
färbt sich beim Erhitzen roth und schmilzt in der Glühhitze, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Theilen Wasser unter bedeutender Erkältung, bei 100^0 in etwas über $1\frac{1}{2}$ Theilen Wasser; die Lösung ist citronengelb und reagirt alkalisch. Von Weingeist wird es nicht aufgenommen.

Kalium oxydatum nitricum depuratum.

(*Nitrum depuratum. Gereinigtes salpetersaures Kali, gereinigter Salpeter.*)

Formel: $KO + NO_5$.

Bereitung. Um den im Handel vorkommenden rohen Salpeter von seinen Verunreinigungen zu befreien, prüfe man ihn zuvor auf Kalk und Magnesia. Entsteht durch oxalsaures Ammoniak in der Auflösung desselben eine Trübung, so ist Kalk vorhanden; bringt, nach dem Ausfällen des Kalkes, phosphorsaures Ammoniak eine Trübung hervor, so zeigt diese die Magnesia. Im letztern Falle löse man den zu reinigenden Salpeter in seinem fünffachen Gewichte reinen Wassers auf, setze der Auflösung auf 1 Pfund Salz $\frac{1}{2}$ Loth Kalkhydrat hinzu, lasse das Ganze unter fleissigem Umrühren einige Tage lang stehen und filtrire hierauf. Zu der klaren Salzlauge tröpfele man so lange eine Auflösung von kohlensaurem Kali, als dadurch ein Niederschlag entsteht und filtrire abermals. Das Filtrat dampfe man in einem blanken kupfernen Kessel so weit ab, dass es fast dem anderhalbfachen Gewichte des in Arbeit genommenen Salpeters gleichkommt, giesse es in einen porcellanenen oder irdenen Hafen und rühre es mit einem porcellanenen oder hölzernen Spatel bis zum vollständigen Erkalten unausgesetzt, und zur Beschleunigung des Abkühlens setze man den Hafen in kaltes Wasser, Eis oder Schnee. Das dadurch entstandene Salzpulver (gekörnter Salpeter) sammt der überstehenden Lauge gebe man nun in einen Waschapparat, den man am einfachsten auf die Weise construirt, dass man von einer, je nach der Quantität des Salpeters, grössern oder kleinern Glasflasche den Boden



absprengt, dieselbe umgekehrt in den zirkelförmigen Ausschnitt eines hölzernen Schemels stellt, und in ihren Hals einen locker anschliessenden Glasstöpsel steckt.

Nachdem die Mutterlauge möglichst vollständig abgelaufen ist, giesse man auf das Salz so lange reines kaltes Wasser, bis in einer Probe des Waschwassers durch salpetersauren Baryt keine Trübung mehr entsteht, und hierauf so lange eine in der Kälte bereitete concentrirte Auflösung von chemisch-reinem Salpeter, bis auch salpetersaures Silber keine Veränderung mehr hervorbringt. Sollte kein chemisch-reiner Salpeter zu Gebote stehen, so müsste man sich statt dessen, des reinen Wassers bedienen, was jedoch mit grossem Verlust an Salz verbunden ist. Die so gereinigte Salzmasse breite man auf Leinwand aus und trockne sie in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt $^3/_4$ bis $^2/_3$ vom Gewichte des rohen Materials.

Die Mutterlauge sammt den Waschwässern wird entweder bis auf ein geringes Volum verdunstet und noch einmal gekörnt, oder gleich zur Trockne gebracht, und dieses Salz zu Zwecken verwendet, wo färbende Theile, salz- und schwefelsaures Kali nichts schaden, z. B. zu Antimonium diaphoreticum u. s. w.

Es versteht sich von selbst, dass die Behandlung mit Kalk und kohlensaurem Kali ganz wegbleiben, wenn der Salpeter keine Magnesia oder keinen Kalk enthält. Man löst dann das Salz in der doppelten Menge kochenden Wassers auf, filtrirt heiss, dampft die klare Solution bis zu dem anderthalbfachem Gewichte des angewandten Salzes ab, körnt sie auf die oben angegebene Weise u. s. w.

Vorgang. Der rohe Salpeter enthält meistens ausser extraktiven (farbigen) Theilen, geringe Mengen Kalk- und Magnesiasalze, und stets salz- und schwefelsaure Salze, mitunter auch Natronsalze. Man könnte die Kalk- und Magnesiasalze ebenso wie die übrigen Verunreinigungen durch Auswaschen entfernen, allein dann würden sie doch immerhin in der Mutterlauge bleiben, und letztere nicht in allen denjenigen Fällen anwendbar machen, wo Salzsäure, Schwefelsäure, Natron, Extraktivstoff ohne Nachtheil sind. Aus diesem Grunde müssen Magnesia und Kalk *gänz-*

lich beseitigt werden. Der zugesetzte Kalk verdrängt als stärkere Base die Magnesia, und indem diese sich niederschlägt, tritt jener an die Säure derselben, und vermehrt auf solche Weise die Quantität des aufgelösten Kalks. Das kohlensaure Kali präcipitirt sämmtlichen Kalk als unlöslichen kohlensauren Kalk. Die von beiden Niederschlägen befreite Salzlauge darf nun zur weitern Reinigung nicht zur Krystallisation gebracht werden, weil die Krystalle bei ihrem Entstehen Mutterlauge in ihre innern Räume einschliessen, wesshalb auch aller grosskrystallisirte Salpeter beim Stossen zusammenballt und feucht erscheint. Die Lauge wird daher so weit als möglich abgedampft und zur Störung der Krystallisation anhaltend umgerührt. Das Abdampfen kann ohne Nachtheil in blankem Kupfer, das Körnen (die Störung der Krystallisation) muss aber in einem porcellanenen oder irdenen Geschirr geschehen, weil das Metall in der Kälte von dem Salze leicht angegriffen wird. Am vollständigsten und schnellsten lässt sich das Körnen zur Winterzeit, wo Schnee oder Eis als Abkühlungsmittel zu Gebote stehen, ausführen. Durch das darauf folgende Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt man zunächst die färbenden Theile und etwa vorhandenen Natronsalze, dann das schwefelsaure Kali und einen Theil des Chlorkaliums, wobei natürlich auch salpetersaures Kali mit ins Waschwasser übergeht. Wollte man, um die Salzmasse von allem Chlorkalium zu befreien, sich nur des Wassers bedienen, so würde sehr viel salpetersaures Kali mit weggewaschen werden müssen, bis der Rückstand durch salpetersaures Silber keine Trübung mehr erlitte. Daher wende man, wenn es irgend möglich ist, zu diesem Zwecke zuletzt eine concentrirte Auflösung von reinem Salpeter an; indem nämlich dieselbe das Salz durchdringt, nimmt sie das leichter lösliche Chlorkalium auf, und setzt dafür eine entsprechende Menge salpetersaures Kali ab, die Salzmasse erleidet aber hierdurch allerdings einen kleinen Gewichtsverlust, denn eine gewisse Quantität Wasser löst in der Kälte mehr Chlorkalium als salpetersaures Kali auf.

Prüfung. Der reine Salpeter erscheint als ein schneeweisses krystallinisches Pulver, ist ohne Geruch und schmeckt kühlend, bittersalzig. In der Hitze schmilzt er zu einem farblosen Liquidum; lässt man ihn länger im Flusse, so entwickelt er Sauerstoffgas und verwandelt sich in salpetrigsaures Kali ($KO + NO_3$),

weiterhin wird auch diess zersetzt, Sauerstoff und Stickoxyd ($O + NO_2$) gehen fort und reines Kali bleibt zurück; doch ist ein sehr anhaltendes Glühen erforderlich, um nur kleine Mengen Salpeter gänzlich zu zerlegen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in 4—4½ Theilen Wasser, von kochendem Wasser bedarf er aber kaum die Hälfte seines eigenen Gewichts; die Auflösung reagirt neutral, und liefert durch langsames Verdunsten ansehnliche, wasserhelle, gestreifte Prismen, die ins gerade rhombische System gehören. Diese Krystalle enthalten, wie bereits angegeben, Mutterlauge eingeschlossen, geben daher ein feuchtes Pulver. Zieht der Salpeter beim Liegen an der Luft Feuchtigkeit an, so enthält er ein zerfliessliches, meistens Kalk- oder Magnesia-Salz. In beiden Fällen entsteht durch kohlensaures Kali eine Trübung; genauer aber erkennt man den Kalk durch oxalsaures Ammoniak, und die Magnesia, nach Abscheidung des oxalsauren Kalks, durch phosphorsaures Ammoniak (s. Ammon. chloratum dep.). Natron lässt sich durch antimonsaures Kali an dem in der concentrirten Auflösung entstehenden pulverigen Niederschlage erkennen (s. Kali carbon.); Schwefelsäure durch ein Barytsalz und Salzsäure durch ein Silbersalz. Kupfer wird durch die rothbraune Trübung mittelst Kaliumeisencyanür, Eisen durch die blutrothe Färbung mittelst Schwefelcyankalium angezeigt (s. Acid. aceticum und Bismuth. nitr.).

Um das noch hie und da gebräuchliche Nitrum tabulatum darzustellen, schmelze man einige Unzen Salpeter in einem eisernen Löffel, in welchen seitwärts, etwa 1 Fingerbreit vom Rande, ein Loch von der Grösse eines Stecknadelknopfes gebohrt ist, lasse die flüssige Masse durch diese Oeffnung tropfenweise auf ein blankes Eisen- oder Kupferblech fallen, und fahre in dieser Weise mit neuen Quantitäten Salz fort. Am regelmässigsten wird die Form der Zeltchen, wenn man den Löffel während des Ausgiessens so nahe als möglich an die Platte hält. Bei dem zweiten und folgenden Schmelzen hat man darauf zu sehen, dass aussen am Löffel kein Salz hängen bleibt, widrigenfalls diess beim Berühren mit den glühenden Kohlen verpuffen und sich in kohlensaures Kali verwandeln würde; aus demselben Grunde muss, wie sich von selbst versteht, das Hineinfallen von Kohlen in den Löffel verhütet werden. In chemischer Beziehung ist der getäfelte Salpeter bis auf einen kleinen Gehalt von salpetrigsaurem Kali, wel-

welches sich während des Schmelzens erzeugt hat, dem gewöhnlichen Salpeter ganz gleich.

Kalium oxydatum oxalicum neutrale.

(Neutrales kleesaures Kali.)

Formel: $KO + C_2O_3 + HO$.

Bereitung. 8 Theile saures kleesaures Kali (Kleesalz) erwärme man in einer geräumigen porcellanenen Schale mit 30 Theilen reinen Wassers und setze nach und nach so lange reines kohlensaures Kali hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und die Flüssigkeit sich gegen Lackmus- und Curcumapapier neutral verhält. Man gebraucht zu diesem Zwecke 5—6 Theile kohlensaures Kali. Die Lauge filtrire man nöthigenfalls und befördere sie zur Krystallisation. Die Ausbeute wird 10—11 Theile betragen.

Vorgang. Um das Sauerkleesalz $= (KO + C_2O_3) + (HO + C_2O_3) + 2\ HO$ in neutrales kleesaures Kali umzuwandeln, gebraucht man 1 M.-G. kohlensaures Kali, oder auf 1828 Theile Kleesalz 865 Theile kohlensaures Kali. Da aber das käufliche Kleesalz fast immer auch vierfach oxalsaures Kali enthält (in welchem statt 49, 56 Procente Kleesäure), so reicht 1 M.-G. kohlensaures Kali gewöhnlich nicht aus, um die saure Reaction vollständig aufzuheben. Man hat nicht nöthig, das Kleesalz vor der Sättigung vollständig im Wasser aufzulösen, denn in dem Grade, als es in neutrales Salz verwandelt wird, vermehrt sich seine Auflöslichkeit.

Prüfung. Das neutrale kleesaure Kali bildet luftbeständige farblose prismatische Krystalle, welche geruchlos sind und einen bitter-kühlenden Geschmack besitzen. In der Hitze schmilzt es, verliert erst sein Wasser, dann zersetzt sich die Kleesäure vollständig in Kohlensäure und Kohlenoxyd:

1 M.-G. C_2O_3 bildet: 1 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. CO,

von denen das Kohlenoxyd gasförmig entweicht, während die Kohlensäure an das Kali tritt. Kaltes Wasser löst von dem Salze die Hälfte seines Gewichts, heisses noch weit mehr auf; in Weingeist ist es unlöslich. Die wässerige Auflösung reagirt anfangs neutral, nimmt aber nach längerm Stehen eine alkalische Reaction an, indem sich das Salz zum Theil in kohlensaures Kali (ähnlich

wie in der Glühhitze) verwandelt, und braust dann mit Säuren; sie muss daher auf nicht zu lange Zeit vorräthig gehalten werden. Bei der Prüfung dieses Salzes auf Verunreinigungen hat man zunächst diejenigen des kohlensauren Kalis zu berücksichtigen, namentlich: Eisen, Thonerde, Magnesia, Salzsäure und Schwefelsäure. Zugleich darf aber auch nicht übersehen werden, dass das käufliche Kleesalz mitunter verfälscht vorkommt. Diese Verfälschungen bestehen vorzüglich in Salpeter, schwefelsaurem Kali oder Weinstein. Den Salpeter erkennt man daran, dass das Salz auf glühenden Kohlen verpufft; das schwefelsaure Kali an dem in der wässrigen Auflösung durch Chlorbaryum entstehenden, in Salzsäure unlöslichen Niederschlage; den Weinstein an dem eigenthümlichen Geruche, welchen das Salz beim Glühen verbreitet und an dem schwarzen kohligen Ansehen des dabei erhaltenen Rückstandes.

Kalium oxydatum silicicum solubile.

(Auflösliches kieselsaures Kali, Wasserglas.)

Formel: $KO + 2\ SiO_3 + xHO$.

Bereitung. a) *Mittelst Weinstein.* 2 Theile feingepulverten rohen Weinstein vermenge man innig mit 1 Theil feingepulvertem Quarz (roher Kieselerde), drücke das Gemenge in einen irdenen Schmelztiegel, welcher nur zu $^2/_3$ davon angefüllt wird, fest ein, setze den Tiegel auf ein Stück Ziegel in einen gut ziehenden Windofen, bedecke ihn noch mit einem Ziegelsteine und erhitze langsam zum Glühen. Das Glühen muss so lange fortgesetzt werden, bis weder Rauch noch Flamme aus dem Tiegel hervorsteigt und sein Inhalt sich nicht mehr aufblähet, sondern ruhig fliesst. Nun giesse man die sirupdicke Masse in einen eisernen Kessel, pulvere sie nach dem Erkalten, koche in demselben Kessel zuerst den Tiegel (in welchem ein Theil der Masse hängen geblieben ist) mit 12 Theilen Wasser aus, entferne den Tiegel, schütte hierauf die gepulverte Masse in den Kessel, koche so lange, bis auch diese sich aufgelöst hat, und filtrire noch warm. Die klare Solution verdampfe man so weit, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten die Consistenz einer Gallerte zeigt, und giesse sie in einen steinzeugenen Hafen aus,

welchen man bedeckt im Keller aufbewahrt. Man erhält beinahe 2 Theile gallertartiges Wasserglas.

b) *Mit kohlensaurem Kali.* Zu technischen Zwecken im Grossen, wo keine absolute Reinheit des Präparates erforderlich ist, kann man sich auch der rohen Potasche, statt des Weinsteins bedienen. 10 Theile rohe Potasche, 12 Theile feingestossenen Quarzsand und 1 Theil Kohlenpulver vermenge man innig, glühe das Gemenge auf die oben angegebene Weise in einem irdenen Schmelztiegel so lange, bis es in vollständigen Fluss gekommen ist, giesse die Masse aus, löse sie in einem eisernen Kessel durch Kochen mit 100 Theilen Wasser auf, schütte die Solution in einen irdenen Hafen, versetze sie mit einer kleinen Portion feingeriebenen Bleiweisses, rühre anhaltend um und filtrire eine Probe ab. Nimmt ein nun in dieselbe getauchter Streifen Bleipapier (mit concentrirter Bleizuckerlösung getränktes Druckpapier) keine braune oder schwarze Farbe an, sondern bleibt er weiss, so ist alles während des Glühens erzeugte Schwefelkalium beseitigt; gegentheils muss noch so oft Bleiweiss in kleinen Portionen hinzugesetzt werden, bis das Bleipapier sich nicht mehr verändert. Die so gereinigte Auflösung wird, nachdem sie sich vollständig gesetzt hat, filtrirt und, wie oben, in einem eisernen Kessel zur Gallerte verdampft. Die Ausbeute beträgt am Gewichte ohngefähr so viel wie die angewandten Materialien.

Vorgang. Dass sich beim Glühen des Weinsteins die Säure zersetzt und kohlensaures Kali nebst Kohle im Rückstande bleiben, ist bereits aus dem Artikel „Kalium" bekannt. In der Glühhitze vereinigt sich die Kieselsäure mit dem Kali und treibt die mit letzterm verbundene Kohlensäure aus, doch geht diese Reaction etwas schwierig und nur bei sehr heftiger und anhaltender Hitze vollständig vor sich, wird aber sehr erleichtert, wenn die Kohlensäure Gelegenheit hat, Kohlenoxydgas zu bilden. Zu diesem Zwecke ist die in der glühenden Masse innig gemengte Kohle vom grössten Vortheil und noch wirksamer, als wenn kohlensaures Kali, Quarz und Kohle miteinander verschmolzen werden.

1 M.-G. $KO + CO_2$, 2 M.-G. SiO_3 und 1 M.-G. C bilden:

1 M.-G. $KO + 2\ SiO_3$ und 2 M.-G. CO.

865 Theile kohlensaures Kali bedürfen also 1134 Theile Kieselsäure und 75 Theile Kohlenstoff, wenn die Materialien rein sind; da diess aber zu kostspielig seyn würde, so ist rohe Pot-

asche und von dieser, sowie von der Kohle, ein kleiner Ueberschuss vorgeschrieben worden (der Quarzsand ist in der Regel so rein, dass seine Verunreinigungen nicht über 1 Procent betragen). Auch statt des gereinigten Weinsteins kann man sich hier des rohen bedienen; da 1 M.-G. Weinstein $= (KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T})$ 1 M.-G. kohlensaures Kali liefert, so bedarf man auf 1134 Theile Kieselsäure 2352 Theile Weinstein. Der weinsteinsaure Kalk, womit der rohe Weinstein verunreinigt ist, veranlasst zugleich die Bildung von kieselsaurem Kalk, welcher beim Auflösen der geschmolzenen Masse zurückbleibt. — Bei Anwendung der rohen Potasche erzeugt sich aus dem stets darin befindlichen schwefelsauren Kali durch den Einfluss der Kohle: Schwefelkalium.

1 M.-G. $KO + SO_3$ und 4 M.-G. C bilden:

1 M.-G. KS und 4 M.-G. CO.

Dieses Schwefelkalium, welches dem Wasserglase einen unangenehmen hepatischen Geruch verleihet, lässt sich leicht durch Schütteln mit Bleiweiss entfernen, wodurch es in kohlensaures Kali, das Bleiweiss aber in unlösliches Schwefelblei verwandelt wird. Das Abdampfen des Wasserglases zur Gallerte ist dem vollständigen Eintrocknen vorzuziehen, weil es sich nur in jener Form leicht wieder in Wasser auflöst.

Prüfung. Das auf die beschriebene Weise bereitete Wasserglas bildet eine gelbbräunliche, durchsichtige, zwischen den Fingern zu zerbröckelnde, aber leicht wieder in eine Masse sich vereinigende Gallerte von stark alkalischem Geschmacke und stark alkalischer Reaction. In der Wärme wird es flüssig und trocknet endlich ganz ein; in der Glühhitze schmilzt es wieder und stellt nach dem Erkalten ein klares, hartes Glas dar, welches an der Luft nicht feucht, aber nach und nach undurchsichtig wird. Die gallertartige Verbindung löst sich leicht in warmem Wasser auf, die getrocknete bedarf hingegen eines anhaltenden Kochens; Säuren bringen die Lösung zum Gerinnen, indem sie sich mit dem Kali verbinden und die Kieselsäure niederschlagen. Erfolgt dabei gleichzeitig ein Brausen, so enthält das Wasserglas kohlensaures Kali, und entwickelt sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, so ist Schwefelkalium zugegen (s. oben). Nicht vollkommene Auflöslichkeit in Wasser würde Kalk, Eisen u. s. w. verrathen.

Kalium oxydatum stibicum acidum.

(Saures antimonsaures Kali; Antimonium diaphoreticum ablutum einiger Pharmakopöen.)

Formel: $KO + 2\ SbO_5 + 6\ HO$.

Bereitung. 4 Theile gepulvertes Spiessglanzmetall, 10 Theile salpetersaures Kali und $^1/_4$ Theil Kohlenpulver werden innig mit einander vermengt, und diess Gemenge löffelweise in einen rothglühenden hessischen Tiegel eingetragen. Nach beendigter Verpuffung glühe man noch $^1/_2$ Stunde lang, lasse dann den Tiegel erkalten, pulvere die darin befindliche Masse, lege den Tiegel in einen mit kaltem oder höchstens lauwarmem Wasser gefüllten Hafen, damit sich das darin hängen Gebliebene ablöse, nehme denselben, nachdem diess erfolgt ist, wieder heraus, schütte nun auch das Pulver in das Wasser, rühre das Ganze mit einem hölzernen Spatel einige Stunden lang fleissig um, und lasse absetzen. Nach erfolgter Klärung dekantire man die überstehende Salzlauge, giesse auf den Rückstand frisches Wasser, lasse absetzen, und wiederhole dieses Auswaschen so oft, bis das Wasser keine alkalische Reaction mehr annimmt. Den weissen Satz sammele man auf einem Seihetuch und trockne ihn in gelinder Wärme. Er wird 5 bis $5^1/_2$ Theile wiegen.

Häufig bedient man sich, statt des reinen Antimonmetalls, des rohen Schwefelantimons zur Darstellung dieses Präparats; auf 4 Theile desselben müssen aber 12 Theile Salpeter genommen werden, die Kohle hingegen bleibt weg. Ein solches Antimon. diaphoreticum ist aber gewöhnlich sehr eisen- auch bleihaltig und gelblich gefärbt. Die Ausbeute kommt dem Gewichte des angewandten Schwefelantimons fast gleich.

Vorgang. Wegen des bei der Verpuffung des ersten Gemenges stattfindenden Processes verweise ich auf den Artikel „Acidum stibicum" S. 106. Die wesentlich aus neutralem antimonsaurem Kali und salpetrigsaurem Kali bestehende Masse giebt an das Wasser zunächst das salpetrigsaure Kali ab; gleichzeitig zerlegt sich aber das antimonsaure Kali in ein saures Salz, welches niederfällt, und in freies Kali, das jedoch einen Theil des sauren Salzes wieder auflöst.

2 M.-G. $KO + SbO_5$ bilden:

1 M.-G. $KO + 2\ SbO_5$ und 1 M.-G. KO.

Aus diesem Grunde geht ein gewisser Theil Antimonsäure bei dem Auswaschen verloren. Geschieht das Auswaschen mit kochendem Wasser, so ist der Verlust noch bedeutender.

Bei Anwendung des Schwefelantimons, statt des reinen Metalls, oxydirt sich auch der Schwefel zu Schwefelsäure, so dass die verpuffte Masse, das sogenannte Antimonium diaphoreticum non ablutum, ausser antimonsaurem und salpetrigsaurem, auch schwefelsaures Kali enthält.

1 M.-G. SbS_3 und 5 M.-G. $KO + NO_5$ bilden:
1 M.-G. $KO + SbO_5$, 3 M.-G. $KO + SO_3$, 1 M.-G. $KO + NO_3$ und 4 M.-G. NO_2.

2212 Theile Schwefelantimon bedürfen also 6325 Th. Salpeter, oder 1 Theil des erstern fast 3 Theile des letztern. Der Zusatz von Kohle ist hier nicht nothwendig, weil das Schwefelantimon schon an und für sich mit dem Salpeter lebhaft verpufft.

Wasser wirkt hier ebenso wie oben, d. h. es zieht aus der Masse das schwefelsaure Kali, salpetrigsaure Kali, freies Kali nebst etwas antimonsaurem Kali und lässt saures antimonsaures Kali zurück.

Prüfung. Das saure antimonsaure Kali ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Der Kaligehalt lässt sich durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure, Filtriren und Abdampfen des Filtrats zur Trockne, an dem im Rückstande bleibenden Salpeter erkennen. Mit Schwefelantimon bereitet, besitzt es gewöhnlich eine gelbliche Farbe, welche von Eisenoxyd oder Bleioxyd herrührt. Diese beiden Basen, sowie ein etwaiger Gehalt an Antimonoxyd können auf die in dem Artikel „Acid. stibicum" angegebene Weise näher erkannt werden.

Kalium oxydatum stibicum neutrale.

(Neutrales antimonsaures Kali, körniges antimonsaures Kali.)

Formel: $KO + SbO_5 + 7\ HO$.

Bereitung. 4 Theile Spiessglanzmetall, 10 Theile salpetersaures Kali und ¼ Theil Kohle verpuffe man auf die in dem vorigen Artikel angegebene Weise, reibe die Masse mit ihrem zehnfachen Gewichte kalten Wassers fein ab, lasse die trübe Flüssigkeit in einem Cylinderglase absetzen, giesse

die überstehende klare Lauge so vollständig als möglich ab, bringe den Satz in einen enghalsigen Glaskolben und setze dann noch so viel reines Wasser hinzu, dass das Gewicht des Inhalts des Kolbens das Zwanzigfache des ursprünglichen Gewichts der verpufften Masse beträgt, und erhitze zum Kochen. Nach einstündigem Kochen ersetze man das verdunstete Wasser durch neues, filtrire kochend heiss, setze zu dem Filtrate so viel Aetzkalilauge, dass es stark alkalisch reagirt, und verdunste so weit, dass der Rückstand kaum noch so viel wiegt, als die verpuffte Masse. Nach eintägigem Stehen dieser rückständigen Flüssigkeit in der Kälte wird man dieselbe entweder ganz oder zum Theil in eine durchscheinende terpenthinartige Masse verwandelt finden; im letztern Falle giesst man die über der Masse befindliche Flüssigkeit vollständig ab, die Masse selbst versetzt man mit ihrem dreifachen Volum kalten Wassers, agitirt sie so lange, bis sie sich in ein feines körniges Pulver verwandelt hat, sammelt letzteres auf einem Filter und trocknet es. Die davon getrennte Flüssigkeit setzt man zu der ersten, von der terpenthinartigen Masse gegossenen, verdunstet, behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser wie zuvor und erhält dadurch abermals eine Portion feinkörnigen Pulvers. Die nunmehrigen Flüssigkeiten liefern durch Verdunsten und Waschen des Rückstandes mit kaltem Wasser noch etwas körniges Salz. — Man erhält auf diese Weise über die Hälfte vom Gewichte des angewandten Spiessglanzmetalls körniges Salz.

Vorgang. Auch hier verweise ich wegen des bei der Verpuffung des Spiessglanzmetalls mit Salpeter (und Kohle) stattfindenden Processes auf den Artikel „Acidum stibicum.“ Durch einmaliges Auswaschen der Masse mit Wasser lässt sich das salpetrigsaure Kali, welches im weiterm Verlaufe der Arbeit nur störend im Wege stehen würde, ziemlich vollständig entfernen, während dabei der Rückstand (das antimonsaure Kali) nur zum Theil in den Zustand des sauren Salzes (s. den vorigen Artikel) übergeht. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird aus diesem Rückstande neutrales antimonsaures Kali gezogen, und die dabei durch Zerfallen des sauren Salzes in auflösliches neutrales Salz ausgeschiedene Antimonsäure bleibt unlöslich zurück. Dieser Antimonsäure hängen aber stets noch Spuren von Kali an; ferner bleiben ihr die zufälligen Verunreinigungen des Antimons, als Eisen, Kupfer, Blei, in der Form von antimonsaurem Eisen-, Kupfer-

Bleioxyd beigemengt. Man könnte nun die durch Kochen erhaltene und filtrirte Solution direkt, ohne Zusatz von Kali, verdunsten, um sogleich das körnige antimonsaure Kali — das Endziel der Arbeit — zu gewinnen, allein dieses Salz setzt sich beim Krystallisiren so fest an die Wände der Schale, dass es nur theilweise loszubringen ist, und zuletzt bleibt doch noch eine Mutterlauge, die durch Behandeln mit kaltem Wasser in ein körniges Salz verwandelt werden muss, wenn man nicht zu grossen Verlust erleiden will. Es ist daher am zweckmässigsten, die Lauge vor dem Verdunsten stark alkalisch zu machen, wodurch das Auskrystallisiren von körnigem Salz verhütet, dieses vielmehr vollständig in das leicht lösliche gummige Salz $= KO + SbO_5 + 5\ HO$ (die oben erwähnte terpenthinartige Masse) verwandelt wird. Behandelt man die terpenthinartige Masse mit kaltem Wasser, so geht das gummige Salz durch Aufnahme von noch 2 M.-G. Wasser grösstentheils in das schwerlösliche körnige über, während ein kleiner Theil nebst dem freien Kali im Wasser gelöst bleibt. Durch Abdampfen dieser Solution und Behandeln mit kaltem Wasser gewinnt man noch eine Portion körniges Salz.

Prüfung. Das körnige antimonsaure Kali ist ein schneeweisses feinkörniges geschmackloses Pulver. Beim Erhitzen verliert es sein Wasser, ohne sonst eine sichtbare Veränderung zu erleiden. In Wasser ist es sehr schwer löslich, 1 Th. löst sich nämlich erst in 250 Theilen kalten oder in 90 Theilen kochenden Wassers; diese Auflösungen reagiren vollkommen neutral. Ungeachtet dieser Schwerlöslichkeit ist das Salz doch ein sehr empfindliches, ja das beste Reagens auf Natron, denn die kalt bereitete wässrige Lösung (welche man, dem so eben angegebenen Löslichkeitsverhältnisse gemäss, durch Schütteln von 2 Gran Salz mit 1 Unze Wasser und Filtriren im gesättigten Zustande erhält) erzeugt in nicht zu verdünnten Auflösungen von Natronsalzen entweder sogleich oder nach kurzem Stehen, stets aber sogleich beim Umrühren mit einem Glasstabe, einen feinkörnigen Niederschlag von antimonsaurem Natron $= NaO + SbO_5 + 7\ HO$. Hieraus folgt, dass das antimonsaure Natron noch weit schwerlöslicher seyn muss, und ich habe gefunden, dass zur vollständigen Lösung von 1 Theil dieses Salzes 1200 Theile kaltes oder 360 Theile kochendes Wasser erforderlich sind.

Die Anwendung des antimonsauren Kalis als Reagens auf Natron erfordert aber einige Vorsichtsmaassregeln, wenn man sich

nicht täuschen will. Erstens darf die Flüssigkeit, ausser Alkalien, keine andere Base enthalten, denn auch die alkalischen Erden und die meisten Metalloxyde geben mit dem Reagens Fällungen. Zweitens muss die Flüssigkeit neutral reagiren oder darf doch wenigstens keine merkliche Menge freies Kali enthalten; kohlensaures Kali z. B. verhindert die Reaction auf Natron ganz oder theilweise, weil dadurch das körnige antimonsaure Kali in das gummige Salz, welches die Natronsalze nicht fällt, übergeht. Das gummige Salz fällt dagegen die Ammoniaksalze und zwar in feinen Flocken, während das körnige dieselben nicht trübt. Saure Reaction ist ebenso schädlich, weil dadurch aus dem Reagens Antimonsäurehydrat oder unlösliches saures antimonsaures Kali gefällt werden würde.

Als Reagens auf Natron kann man sich auch unmittelbar der durch Kochen von 1 Theil der verpufften Masse mit 20 Theilen Wasser und Filtriren der vollständig erkalteten Flüssigkeit bereiteten alkalischen Auflösung bedienen; doch kommt dann zu den obigen Vorsichtsmaassregeln noch die hinzu, dass die zu prüfende Flüssigkeit kein Ammoniaksalz enthalten darf. Das Reagens enthält nämlich in diesem Falle körniges und gummiges Salz, von denen das letztere, wie oben erwähnt, die Ammoniaksalze niederschlägt.

Kalium oxydatum sulphuricum.

(Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum, Sal polychrestus Glaseri. Schwefelsaures Kali, vitriolisirter Weinstein.)

Formel: $KO + SO_3$.

Bereitung. Dieses Salz wird man selten veranlasst seyn, eigens aus seinen Bestandtheilen zusammenzusetzen, da es ein so häufiges Nebenprodukt chemischer Arbeiten ist. Man erhält es entweder schon neutral, z. B. bei der Reinigung der Potasche, oder als saures Salz, z. B. bei der Darstellung der Salpetersäure aus dem Kalisalpeter. Im erstern Falle bedarf es bloss des Umkrystallisirens; im zweiten Falle könnte zwar auch erst eine Krystallisation gewonnen (aus einer sauren schwefelsauren Kalilösung krystallisirt nämlich zuerst neutrales Salz, s. den folgenden Artikel), und dann die Mutterlauge gesättigt werden. Besser ist es aber, sämmtliches in neutrales umzuwandelnde saure Salz

in der sechsfachen Menge Wasser in einem bleiernen Kessel aufzulösen, die Solution sogleich mit so viel roher Potasche nach und nach zu versetzen, bis sie schwach alkalisch reagirt, zum Kochen zu erhitzen, wenn alles während der Sättigung ausgeschiedene Salz verschwunden ist, noch heiss zu filtriren und in die Kälte zu stellen. Die nach eintägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sondere man von der Mutterlauge und verdunste diese noch so oft, als schwefelsaures Kali herauskrystallisirt. Sämmtliche Krystalle werden in gelinder Wärme getrocknet. Die letzten Anschüsse muss man prüfen, ob sie kein Chlorkalium (aus der Potasche) enthalten, was man theils an der Form (es bildet nämlich Würfel), theils an dem in der stark verdünnten Auflösung durch salpetersaures Silber entstehenden weissen käsigen Niederschlage erkennt, und, sollte sich diess bestättigen, von dem übrigen reinen Salze ausschliessen.

Steht weder rohes neutrales, noch saures schwefelsaures Kali zu Gebote, so verdünne man in einem bleiernen Kessel 1 Theil concentrirte Schwefelsäure mit 9 Theilen Wasser, sättige die noch warme Flüssigkeit mit roher Potasche so, dass sie ganz schwach alkalisch reagirt, erhitze zum Kochen, filtrire und verfahre überhaupt auf die vorhin angegebene Weise. Auf 1 Theil concentrirte Säure bedarf man je nach der Reinheit der rohen Potasche $1\frac{1}{2}$ bis 2 Theile; das Produkt wird 2 bis $2\frac{1}{2}$ Theile betragen.

Vorgang. Um das saure schwefelsaure Kali $= (KO + SO_3) + (HO + SO_3)$ in neutrales zu verwandeln, hat man noch 1 M.-G. Kali nöthig; die Kohlensäure des letztern entweicht unter Brausen. Da die rohe Potasche Beimengungen enthält, welche mit Schwefelsäure ebenfalls auflösliche Salze bilden, z. B. Eisen, Magnesia u. s. w., so muss die Lauge ein wenig alkalisch gemacht, d. h. mit Potasche übersättigt werden, wodurch jene Basen, sollten sie sich auch anfangs zum Theil aufgelöst haben, wieder niederfallen. Bleierne Gefässe sind bei dieser Sättigung des sauren schwefelsauren Kalis oder der freien Schwefelsäure und den nachherigen Abdampfungen allen andern vorzuziehen.

Prüfung. Das neutrale schwefelsaure Kali krystallisirt in luftbeständigen, geraden rhombischen, vier- bis sechsseitigen Säulen und Pyramiden, ist geruchlos und schmeckt salzig, bitterlich, etwas scharf. In starker Rothglühhitze schmilzt es, ohne sich zu verflüchtigen oder zu zersetzen. Kaltes Wasser löst von dem

Salze $^1/_{12}$, kochendes $^1/_4$ seines Gewichts auf; die Auflösung reagirt neutral. Starker Weingeist nimmt nichts davon auf. Die Verunreinigungen, denen dieses Salz ausgesetzt ist, sind: Kalk, erkennbar an der durch oxalsaures Ammoniak entstehenden Trübung. Thonerde zeigt sich an dem durch ätzendes Ammoniak bewirkten weissen flockigen, im Ueberschuss des Ammoniaks nicht, wohl aber in Aetzkalilauge löslichen Niederschlage; löst sich der Niederschlag in Aetzammoniak wieder auf, so ist es Zinkoxyd; verschwindet er weder durch Ammoniak noch durch Aetzkali, wohl aber durch Salmiak, so ist es Magnesia. Färbt sich die Auflösung des schwefelsauren Kalis durch Ammoniak blau, so ist Kupfer zugegen; in diesem Falle wird die mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzte Solution von Schwefelwasserstoff schwarzbraun niedergeschlagen. Entsteht durch Ammoniak ein gelblich oder bräunlich gefärbter Niederschlag, so deutet diess auf Eisen. Salzsäure wird in der *verdünnten* Solution mittelst salpetersaurem Silber erkannt. Möglicherweise könnte das schwefelsaure Kali auch Arsenik enthalten, z. B. wenn die zu seiner Bereitung angewandte Schwefelsäure arsenhaltig, und das Salz nicht durch Umkrystallisiren gereinigt worden war. Schwefelwasserstoffgas erzeugt dann in der mit Salzsäure angesäuerten Auflösung des Salzes einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen; sollte ein dunkler Niederschlag entstehen, so muss derselbe ausgewaschen, mit Aetzammoniak geschüttelt und die ammoniakalische Flüssigkeit verdunstet werden. Bleibt ein gelber Rückstand, der mit trocknem neutralem kleesaurem Kali innig vermengt und in einer engen, unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, einen metallischen Anflug giebt, so ist die Anwesenheit des Arsens keinem Zweifel unterworfen (s. Acidum hydrochloricum S. 47).

Kalium oxydatum sulphuricum acidum.

(Kali bisulphuricum. Saures oder doppeltschwefelsaures Kali.)

Formel: $(KO + SO_3) + (HO + SO_3)$.

Bereitung. Auch dieses Salz wird häufig als Nebenprodukt gewonnen, z. B. bei der Darstellung der Salpetersäure aus Kalisalpeter mit 2 M.-G. Schwefelsäure. Um die letzten Spuren anhängender Salpetersäure zu entfernen, muss der in der Retorte

befindliche Salzkuchen zum Schmelzen erhitzt und so lange darin erhalten werden, bis sich keine gelbbraunen Dämpfe mehr zeigen, worauf man (um die Retorte nicht einzubüssen) die Masse in eine zuvor stark erhitzte porcellanene Schale ausgiesst. Nach dem Erkalten zerreibt man das Salz und hebt es in einer gläsernen Flasche auf.

In Ermangelung eines solchen Rückstandes löse man in einem bleiernen Kessel oder in einer porcellanenen Schale 10 Th. neutrales schwefelsaures Kali in 40 Theilen heissen Wassers auf, setze zu dieser Auflösung 6 Theile concentrirte Schwefelsäure, und dampfe unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel (zuletzt jedenfalls in einem porcellanenen Geschirr) zur Trockne ab.

Soll das Salz in Krystallen erhalten werden (was aber von keinem wesentlichen Vortheil ist, weil es im krystallisirten Zustande dieselbe Zusammensetzung hat, wie im eingetrockneten), so darf man nicht übersehen, dass anfangs neutrales, und erst, wenn die Lauge bedeutend mehr als 2 M.-G. Säure enthält, zweifach schwefelsaures Kali anschiesst. Um daher alles zweifach schwefelsaure Salz in Krystalle zu verwandeln, müsste man der Lauge zuvor noch 2 M.-G. Schwefelsäure hinzufügen.

Vorgang. Die Entstehung des doppeltschwefelsauren Kalis bei der Destillation der Salpetersäure aus Kalisalpeter ist bereits in dem Artikel „Acidum nitricum" erklärt worden. Bereitet man das Salz durch direktes Zusammenbringen von neutralem schwefelsaurem Kali und Schwefelsäure, so bedarf man gleiche M.-G. beider, mithin auf 1090 Theile des erstern 613 Theile Schwefelsäurehydrat, von letzterer indessen stets etwas mehr, weil die käufliche conc. Säure selten einfaches Hydrat ist. Dass aus einer Auflösung von zweifach schwefelsaurem Kali anfangs neutrales Salz krystallisirt, ist theils der Schwerlöslichkeit des letztern, theils der geringen Kraft, womit das neutrale Salz das zweite M.-G. Säure bindet, zuzuschreiben. Erst ein grosser Ueberschuss von Säure verhindert jene Zerlegung, indem sie gleichsam durch ihre Masse wirkt.

Prüfung. Das doppeltschwefelsaure Kali bildet ein weisses krystallinisches Pulver oder schief rhombische Tafeln von sehr saurem Geschmack, ist geruchlos und luftbeständig. In der Hitze schmilzt es, im Glühen verliert es die Hälfte seiner Säure und

hinterlässt neutrales schwefelsaures Kali. Es löst sich in 2 Th. kaltem und in $^1/_2$ Theil kochendem Wasser auf. Weingeist entzieht ihm das zweite M.-G. Säure und hinterlässt neutrales Salz. Die Prüfung auf Verunreinigungen geschieht wie beim vorigen Präparate.

Kalium oxydatum superchloricum.

(Ueberchlorsaures Kali.)

Formel: $KO + ClO_7$.

Bereitung. In einen gläsernen Kolben, welcher 30 Theile Wasser fassen kann, gebe man 5 Theile chlorsaures Kali, setze den Kolben in eine möglichst gut anschliessende eiserne Schale auf eine dünne Lage Sand, und erhitze die in einem eisernen Ringe ruhende Schale über Kohlenfeuer. Sobald das Salz in vollständigen Fluss gekommen ist, entferne man die Schale, stelle den Kolben unmittelbar in den Ring (welcher jedoch nicht so weit seyn darf, dass er über das Niveau der Flüssigkeit reicht) und unterhalte so lange ein lebhaftes Kohlenfeuer, bis die Masse, welche bisher ruhig kochte, anfängt stärker zu sieden, sich zu verdicken und aufzublähen. Dieser Zeitpunkt wird, je nach dem das Feuer stärker oder schwächer war, nach $^1/_2$ bis 1 stündigem Schmelzen eintreten. Den Kolben entferne man hierauf sogleich vom Feuer, übergiesse nach dem Erkalten die darin befindliche blasige Salzmasse, welche $4^1/_2$ Theile wiegen wird, mit 22 Th. Wasser, erhitze zum Sieden, und stelle, wenn alles Salz vollständig aufgelöst ist, in die Kälte. Das nach Verlauf von 1 — 2 Tagen ausgeschiedene Salz sammle man in einem Trichter, welcher unten mit einem Glasstöpsel locker verschlossen ist, wasche es mit wenig kaltem Wasser nach, löse es wiederum in 14 Theilen kochenden Wassers, lasse die Solution ein paar Tage lang in der Kälte stehen, bringe das Salz abermals in den Trichter, wasche es so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende mit salpetersaurem Silber keine Trübung mehr erleidet, und trockne es in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt die Hälfte vom Gewichte des angewandten chlorsauren Kalis.

Vorgang. Wenn das chlorsaure Kali $= KO + ClO_5$ zum Schmelzen erhitzt wird, zersetzt es sich unter Entwicklung von

Sauerstoff; die Menge des frei entweichenden Sauerstoffs ist aber im Anfange sehr gering, denn während der eine Theil des Salzes seinen Sauerstoff abgiebt, nimmt der andere Theil denselben auf und bildet überchlorsaures Kali. Würde aller, durch Umwandlung eines gewissen Theils chlorsauren Kalis in Chlorkalium, in Freiheit gesetzte Sauerstoff von dem übrigen chlorsauren Kali sogleich gebunden, so müsste die Ausbeute an letzterm über $^3/_4$ des chlorsauren Kalis betragen, denn

4 M.-G. $KO + ClO_5$ bilden:

3 M.-G. $KO + ClO_7$ und 1 M.-G. KCl.

Allein selbst im günstigsten Falle bekommt man nur die Hälfte des chlorsauren Kalis als überchlorsaures Kali, und der übrige Sauerstoff geht verloren.

2 M.-G. $KO + ClO_5$ bilden:

1 M.-G. $KO + ClO_7$, 1 M.-G. KCl und 4 M.-G. O.

3066 Theile chlorsaures Kali liefern demgemäss 1733 Th. überchlorsaures Kali und 400 Theile freien Sauerstoff. Die Ursache dieses Verlustes an Sauerstoff kann eine zweifache seyn; erstens wird auf einmal mehr Sauerstoff frei, als in demselben Momente von dem übrigen chlorsauren Kali absorbirt werden kann, und zweitens zerlegt sich ein Theil des bereits gebildeten überchlorsauren Kalis wieder in Sauerstoff und Chlorkalium. Die letztere Ursache scheint das Uebergewicht zu haben, denn ich habe gefunden, dass, je langsamer die Schmelzung betrieben wird (je länger sie also bis zum Zeitpunkte des Aufblähens dauert), um desto geringer die Ausbeute ausfällt. Das Feuer muss folglich lebhaft unterhalten werden; ein Zerspringen des Kolbens ist dabei nicht leicht zu befürchten, wenn man die angedeuteten Vorsichtsmaassregeln gehörig berücksichtigt, nämlich den Kolben bis zu dem Momente, wo alles Salz geschmolzen ist, im Sandbade stehen lässt (wegen der ungleichmässigen Erwärmung beim beginnenden Schmelzen würde er über freiem Feuer fast unfehlbar jedesmal zu Grunde gehen), und erst nach vollständiger Verflüssigung seines Inhalts aufs freie Feuer setzt, und einen Ring wählt, welcher tiefer, als das Niveau der Flüssigkeit reicht, den Kolben umschliesst. Ueberragt der Ring die Salzmasse, so wirkt er gleichsam als Sprengeisen, das davon berührte Glas wird heisser als die übrigen Theile, und spritzt nun zufällig etwas von der Flüssigkeit daran, so entsteht ein Riss. Die Erhitzung (Schmelzung) wird so lange fortgesetzt, bis alles chlor-

saure Kali zersetzt ist, was man leicht an dem plötzlich eintretenden *stärkern* Kochen, Aufblähen und Verdicken der Flüssigkeit erkennt. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass das chlorsaure Kali leichter schmilzt als das Gemenge von überchlorsaurem Kali und Chlorkalium oder jedes einzelne dieser Salze. Weiter darf man das Erhitzen nicht treiben, denn von nun an entwickelt das überchlorsaure Kali seinen Sauerstoff, und zwar in bedeutenderem Grade als es bisher der Fall war, und verwandelt sich ebenfalls in Chlorkalium. Das Auflösen der Masse in der vorgeschriebenen Menge Wasser hat zum Zweck, das überchlorsaure Kali durch Krystallisation von dem Chlorkalium (welches in der Mutterlauge bleibt) zu trennen; ersteres muss aber, zur vollständigen Entfernung des Chlorkaliums, umkrystallisirt und zuletzt mit kaltem Wasser abgewaschen werden. Bei dieser Reinigung geht natürlich ein kleiner Theil des überchlorsauren Kalis in der Mutterlauge verloren, daher die Ausbeute selten die Hälfte vom Gewicht des in Arbeit genommenen chlorsauren Kalis übersteigt.

Prüfung. Das überchlorsaure Kali krystallisirt in kleinen weissen glänzenden Körnern, deren Form nicht genau ermittelt werden konnte, ist geruchlos und besitzt einen milden, kaum salzigen, hintennach süsslichen, dem Milchzucker ähnlichen Geschmack. In der Rothglühhitze schmilzt es, entwickelt viel Sauerstoffgas und hinterlässt endlich reines Chlorkalium. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 60 Th., in der Kochhitze schon in $4\frac{1}{2}$ Th. Wasser auf und reagirt neutral. Vom Weingeist wird es nicht aufgenommen. Anhängendes Chlorkalium lässt sich leicht durch salpetersaures Silber nachweisen. Chlorsaures Kali erkennt man beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure, wenn das Salz gelb wird, einen Geruch nach Chlor ausstösst, und ein in die überstehende Flüssigkeit getauchter Streifen Lackmuspapier sich entfärbt. Das überchlorsaure Kali erleidet nämlich von der verdünnten Salzsäure keine Veränderung, das chlorsaure Kali hingegen verwandelt sich dadurch, unter Bildung von Wasser und Entwicklung von Chlor, in Chlorkalium.

1 M.-G. $KO + ClO_5$ und 6 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. KCl, 6 M.-G. HO und 6 M.-G. Cl.

Kalium oxydatum tartaricum acidum.

(Tartarus depuratus, Cremor tartari. Saures weinsteinsaures Kali, gereinigter Weinstein, Weinsteinrahm).

Formel: $(KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T})$.

Bereitung. 10 Theile käuflichen gereinigten Weinstein verwandle man in ein feines Pulver, übergiesse das Pulver in einem gläsernen Kolben mit 10 Theilen reinen Wassers und 1 Th. reiner Salzsäure von 1,130 spec. Gew., digerire mehrere Stunden hindurch im Sandbade und lasse erkalten. Den krystallinischen Brei gebe man, nach 24stündigem Stehen in einen Trichter, dessen Abflussröhre mit einem Glasstöpsel locker verschlossen ist, wasche ihn so lange mit reinem Wasser bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt und von einer Auflösung des salpetersauren Silbers keine Trübung mehr erleidet, und trockne ihn in gelinder Wärme. Der dabei stattfindende Verlust wird ohngefähr $^1/_8$ vom Gewichte des in Arbeit genommenen Weinsteins betragen.

Vorgang. Der im Handel vorkommende gereinigte Weinstein ist stets durch weinsteinsauren Kalk, dessen Menge bis 10 pCt. und darüber beträgt, zuweilen auch durch Kupfer verunreinigt; letzteres ertheilt ihm einen Stich in's Grünliche. Der Kalk hat seinen Ursprung aus dem rohen Weinstein, das Kupfer aus den Gefässen, worin die Reinigung des rohen Weinsteins geschieht. Beide, sowie auch Eisen, wenn es zugegen seyn sollte, können, ohne erheblichen Verlust an Weinstein, mittelst sehr verdünnter Salzsäure vollständig entfernt werden. Um diesen Zweck vollständig zu erreichen, muss der Weinstein fein gepulvert und die Digestion mit der vorgeschriebenen Menge Wasser und Salzsäure in der Wärme vorgenommen werden. Die übrige Manipulation bedarf keiner Erklärung.

Prüfung. Der gereinigte Weinstein bildet ein schneeweisses krystallinisches Pulver (der käufliche kommt gewöhnlich in Aggregaten von kleinen rhombischen Säulen vor), ist geruchlos und besitzt einen mildesauren Geschmack. Seines Verhaltens in der Hitze ist schon in dem Artikel „Kali carbon." gedacht worden. Zu seiner Auflösung erfordert er bei gewöhnlicher Temperatur nicht weniger als 200 Theile Wasser, in der Siedhitze aber nur 16 Theile; die Auflösung reagirt sauer. Weingeist von 80% nimmt nichts davon auf. Die Verunreinigungen, denen dieses

Salz ausgesetzt ist, bestehen, wie schon oben angeführt, vornehmlich in weinsteinsaurem Kalk und Kupfer. Kalk wird durch Schütteln des Weinsteins mit Aetzammoniak, Filtration, wenn sich nicht alles auflösen sollte, und Zusatz von oxalsaurem Ammoniak an der entstehenden weissen Trübung erkannt. Durch das Ammoniak sättigt sich nämlich das saure weinsteinsaure Kali und löst sich, nebst dem weinsteinsauren Kalk, leicht und vollständig auf; ist jedoch (abgesehen von andern betrügerischen Beimengungen, als Gyps, Sand u. s. w.) der Gehalt an weinsteinsaurem Kalk sehr bedeutend, so bleibt ein Theil desselben ungelöst, doch ist davon immer so viel in die Solution übergegangen, dass die Reaction mit oxalsaurem Ammoniak nicht ausbleibt. Giebt der mit Ammoniak neutralisirte Weinstein auf Zusatz von Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag, so sind Metalle vorhanden. Kupfer entdeckt man in der wässrigen Auflösung des Weinsteins durch Kaliumeisencyanür an der braunrothen Trübung (s. Acid. acetic.), Eisen durch Schwefelcyankalium an der rothen Färbung (s. Bismuth. nitr.), oder in der mit Ammoniak neutralisirten Lösung durch Gerbsäure an dem blauschwarzen Niederschlage; Schwefelsäure an dem durch salpetersauren Baryt entstehenden und in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Salzsäure an dem durch salpetersaures Silber entstehenden und ebenfalls in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlage. In den letzten beiden Fällen muss desshalb nach Zusatz des Reagens, wenn dasselbe eine Trübung hervorgebracht hat, noch eine Mineralsäure hinzugefügt werden, damit man ausser Zweifel ist, ob die Trübung bloss von resp. weinsteinsaurem Baryt oder Silberoxyd, welche sich beide in der Salpetersäure auflösen, herrührt. Thonerde, welche dadurch in den Weinstein gelangt, dass beim Reinigen des rohen Weinsteins in Fabriken der kochenden Salzlauge etwas Thon zugesetzt wird, um den Farbestoff niederzuschlagen, lässt sich durch Uebersättigen des Weinsteins mit Ammoniak nicht nachweisen, weil Weinsteinsäure die Fällung derselben verhindert. Man muss daher zuvor den Weinstein verkohlen, die kohlige Masse mit verdünnter Schwefelsäure übersättigen und kochen, filtriren, und das Filtrat nun erst mit Ammoniak im Ueberschuss versetzen. Ist Thonerde zugegen, so erfolgt jetzt ein weisser flockiger Niederschlag von basischschwefelsaurer Thonerde $= Al_2O_3 + SO_3$, welcher ausgewaschen, getrocknet und mit Kobaltsolution auf Kohle erhitzt, eine blaue Farbe an-

nimmt. — In manchen (vielleicht in allen) Sorten Weinstein findet sich ein gewisser Theil Weinsteinsäure durch Traubensäure ersetzt; um sich davon zu überzeugen, sättige man eine Portion Weinstein mit reinem kohlensaurem Kali, jedoch so, dass letzteres durchaus nicht im Ueberschuss vorhanden ist, füge einige Unzen Kalkwasser, und hierauf eine reichliche Menge Salmiak hinzu. Löst sich der durch das Kalkwasser erzeugte Niederschlag in dem Salmiak nicht wieder vollständig auf, so ist Traubensäure zugegen. Der Salmiak löst nämlich den weinsteinsauren, nicht aber den traubensauren Kalk auf. Ein Gehalt von Traubensäure (saurem traubensaurem Kali) in Weinstein kann aber, da er fast immer vorkommt und sich nicht wohl beseitigen lässt, dem Weinstein billigerweise nicht als ein Fehler angerechnet werden, zumal die Traubensäure in der chemischen Constitution und in so vielen andern Beziehungen mit der Weinsteinsäure übereinstimmt.

Kalium oxydatum tartaricum neutrale.

(Kali tartaricum, Tartarus tartarisatus. Einfaches oder neutrales weinsteinsaures Kali, tartarisirter Weinstein.)

Formel: $2\,(KO + \bar{T}) + HO$.

Bereitung. In einem bleiernen oder auch gut verzinnten kupfernen Kessel bringe man 40 Theile reines Wasser zum Sieden, setze 4 Theile kohlensaures Kali und hierauf, unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen oder hölzernen Spatel, löffelweise so lange gepulverten gereinigten Weinstein hinzu, als noch ein Aufbrausen erfolgt, und ein eingetauchter Streifen Curcumapapier sich nicht mehr merklich braun färbt. 11—12 Theile Weinstein werden dazu ausreichen. Sollte etwas zuviel Weinstein hineingekommen seyn (was man daran erkennt, dass die Lauge das Lackmuspapier röthet), so muss derselbe wieder durch kohlensaures Kali abgestumpft werden. Die genau neutralisirte Flüssigkeit verdünne man noch mit 30 Th. Wasser, giesse sie in einen irdenen Hafen, und lasse sie wenigstens 3 Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Hierauf filtrire man dieselbe, (sollte sie, was oft der Fall ist, nur langsam

durch's Filter gehen und doch nicht ganz klar werden, so giesse man sie von dem Bodensatze behutsam ab, versetze sie mit 1—2 zu Schaum geschlagenen Eiweiss und koche damit auf) dampfe sie in einem blanken eisernen Kessel unter Umrühren mit einem eisernen Spatel entweder sogleich zur Trockne ab (was gegen das Ende mit grosser Vorsicht geschehen muss, damit das Salz nicht anbrennt), oder, bis die Masse fast bröcklich erscheint, trockne diese auf Papier ausgebreitet in gelinder Wärme aus, zerreibe sie noch warm, und bewahre das Salzpulver in einem verstopften Glase auf. Die Ausbeute beträgt ohngefähr so viel oder etwas mehr, als Weinstein in Arbeit genommen war.

Von dem so dargestellten Salze löse man eine Probe in reinem Wasser auf; sollte sich dabei eine bedeutende Trübung zeigen, so muss alles durch nochmaliges Auflösen in dem doppelten Gewichte Wassers, (Filtriren und Abdampfen) gereinigt werden.

Vorgang. Der Weinstein, als doppeltweinsteinsaures Kali, bedarf, um neutrales weinsteinsaures Kali zu werden, noch 1 M.-G. Kali; bei Anwendung des kohlensauren Kalis wird die Kohlensäure des letztern ausgetrieben.

1 M.-G. $(KO + \overline{T}) + (HO + \overline{T})$ und 1 M.-G. $KO + CO_2$ bilden:

2 M.-G. $KO + \overline{T}$, 1 M.-G. HO und 1 M.-G. CO_2.

2352 Theile Weinstein erfordern mithin 865 Theile kohlensaures Kali; da aber der käufliche gereinigte Weinstein stets mehrere Procente weinsteinsauren Kalk enthält, so muss die Quantität des Weinsteins vermehrt oder die des kohlensauren Kalis verringert werden, um ein neutrales Salz zu erhalten. Wegen des durch die entweichende Kohlensäure veranlassten Brausens darf man den Weinstein nur in kleinen Portionen zu der kochenden Flüssigkeit setzen; im Anfange ist die Entwicklung der Kohlensäure, mithin auch das Aufbrausen unbedeutend, weil sich die von einem Theile kohlensaurem Kali getrennte Kohlensäure auf einen andern Theil kohlensaures Kali wirft und doppeltkohlensaures Kali bildet, welches erst später wieder zerlegt wird. Der weinsteinsaure Kalk des Weinsteins scheidet sich zum Theil schon während des Sättigens aus, eine nicht unbeträchtliche Portion desselben wird aber durch das neutrale weinsteinsaure Kali aufgelöst gehalten, und lässt sich nur dadurch ziemlich vollständig entfernen, dass man die Lauge nach der Sättigung stark verdünnt und

mehrere Tage lang in der Kälte stehen lässt. Gänzlich kalkfrei wird indessen das Salz auf diese Weise nicht, was jedoch seiner medicinischen Anwendung nicht schadet; doch soll es sich in Wasser klar auflösen, und dabei keinen Absatz von weinsteinsaurem Kalk bilden. Um chemischreines Kali tartaricum zu bereiten, muss man sich des durch Salzsäure gereinigten Weinsteins bedienen. Das beständige Umrühren beim Sättigen soll theils die Austreibung der Kohlensäure beschleunigen, theils verhindern, dass der bereits ausgeschiedene Kalk sich am Boden des Kessels festsetzt und ein Schmelzen des Metalls (Bleies oder Zinns) verursacht. Bei einem ganz zinnernen Kessel tritt dieser Uebelstand zuweilen schon bei der geringsten Unterlassung dieser Vorsicht ein, daher, wenn kein bleierner zu Gebote steht, ein gut verzinnter kupferner genommen werden kann. Kupfer allein wird angegriffen, ebenso Eisen (die fertig gesättigte und vollkommen neutrale Lauge aber greift das Eisen nicht an, daher man sich zum Abdampfen am zweckmässigsten eines blanken eisernen Kessels bedient); Zinn verhält sich zwar auch nicht indifferent, denn man wird den daraus gefertigten Kessel nach der Operation da, wo er mit der Lauge in Berührung war, grau oder schwarz gefärbt, und in der Lauge selbst ein schwärzliches feines Pulver suspendirt finden, in welchem sich Weinsteinsäure und Zinnoxydul nachweisen lässt. Jedoch habe ich niemals Zinn in der Lauge *aufgelöst* angetroffen; die Befürchtungen vor einem Zinn haltigen Präparate sind also unhaltbar, wenn zum *Eindampfen* der Lauge kein zinnernes Gefäss genommen wird, und, geschieht letzteres dennoch, in so fern nur gegründet, als das Zinn (als schwarze Oxydulverbindung) dem Salze *beigemengt* bleibt. Ein zweites Hinderniss der Anwendung des Zinns zum Eindampfen ist die leichte Schmelzbarkeit dieses Metalls; dasselbe tritt bei dem sonst für dieses Präparat so passenden Blei ein. Im Kleinen lässt sich wohl dieser Uebelstand durch ein Wasserbad ersetzen, was aber, wenn man im Grossen arbeitet, nur mit bedeutenden Kosten an Brennmaterial auszuführen ist. Am zweckmässigsten wählt man daher zum Eindampfen der klar filtrirten Lauge, wie schon gesagt, einen blanken eisernen Kessel, und bringt darin die Lauge entweder sogleich zur Trockne, oder, wenn man ein Anbrennen befürchten sollte, zur Consistenz eines steifen Breies, den man in gelinder Wärme auf Sieben austrocknet. Das Klären der Lauge mit Eiweiss beruht auf der Eigenschaft des letztern,

in der Hitze zu gerinnen; in dem Augenblick, wo diese Gerinnung erfolgt, wird der überall vom Eiweiss umgebene trübende Körper durch dasselbe eingeschlossen und theils als Schaum auf die Oberfläche der Flüssigkeit getrieben, theils niedergeschlagen. — Enthält der Weinstein Kupfer, so überzieht sich der eiserne Kessel während des Eindampfens der Lauge mit einer Kupferhaut; in diesem Falle muss der Kessel, bevor das Eindampfen weiter fortgesetzt wird, mit Sand wieder reingescheuert werden. Statt des Kupfers enthält aber nun die Lauge Eisen aufgelöst, dessen Menge indessen in der Regel so unbedeutend ist, dass sie kaum durch Reagentien angezeigt wird.

Der als Nebenprodukt gewonnene weinsteinsaure Kalk wird zur Bereitung der Weinsteinsäure aufgehoben.

Des kohlensauren Kalis aus der Potasche darf man sich zur Sättigung des Weinsteins nur dann bedienen, wenn dasselbe ziemlich frei von salz- und schwefelsauren Salzen ist, denn diese gehen mit in das Präparat über, und würden sich, wegen der Leichtlöslichkeit des Kali tartaricum, auch durch Krystallisiren nicht vollständig entfernen lassen.

Prüfung. Das neutrale weinsteinsaure Kali erscheint, wenn es unmittelbar über Feuer eingetrocknet wurde, in lauter feinen Kryställchen, welche zerrieben ein vollkommen weisses Pulver bilden. Es ist geruchlos und schmeckt bitterlich salzig. An der Luft wird es nach und nach feucht und zerfliesst; doch geht diese Wasseraufnahme so langsam von Statten, dass grössere Parthien des Salzes jahrelang in nicht gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden können, ohne sich anders als ein feuchtes Pulver zu zeigen. In der Hitze schmilzt es, wird schwarz, stösst saure Dämpfe aus und hinterlässt, wie der Weinstein, ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle. Kaltes Wasser löst davon das Gleiche, kochendes das Doppelte seines Gewichts auf; die Auflösung reagirt neutral, und liefert durch langsames Verdunsten ansehnliche gerade rhombische Krystalle, welche kein Wasser enthalten. In Weingeist ist es fast ganz unlöslich. Giebt das Salz mit Wasser keine vollkommen klare Lösung, so deutet diess auf die Anwesenheit von weinsteinsaurem Kalk; das Filtrat enthält dann aber auch noch einen Theil des Kalksalzes, wird daher durch oxalsaures Ammoniak getrübt. Entsteht in der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Ammoniak neuerdings eine Trübung, so ist Magnesia vorhanden.

(s. Ammon. chlorat.) Wird der beim Auflösen des Salzes in Wasser gebliebene Rückstand von Salzsäure nicht vollständig aufgenommen, so enthält er, ausser weinsteinsaurem Kalk, auch noch Kieselerde (aus der Potasche). Eisen, Kupfer, Schwefelsäure, Salzsäure, Thonerde werden, wie in dem vorigen Artikel angegeben, erkannt. — Die wässrige Auflösung dieses Salzes (sowie der meisten übrigen weinsteinsauren Salze) zersetzt sich mit der Zeit unter Bildung von kohlensaurem Kali und einer Schimmelhaut, darf also nicht vorräthig gehalten werden.

Kalium oxydatum tartaricum ammoniatum.

(Tartarus ammoniatus, Tartarus solubilis ammoniacalis. Ammoniakhaltiger Weinstein, auflöslicher Weinstein.)

Formel: $(KO + \overline{T}) + (NH_4O + \overline{T}) + HO$.

Bereitung. 4 Theile feingepulverten gereinigten Weinstein schütte man in einen etwa 10 Theile Wasser fassenden gläsernen Kolben, füge 4 Theile Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew. hinzu, verschliesse den Kolben mit feuchter Blase, und lasse das Ganze unter fleissigem Umschütteln mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit einander in Berührung. Nun setze man den Kolben nach Entfernung der Blase in's Sandbad, erhitze ihn ½ Stunde lang, ohne jedoch seinen Inhalt in's Kochen zu bringen, filtrire, wasche den Rückstand auf dem Filter mit ein wenig heissem Wasser nach, und stelle das die filtrirte Flüssigkeit enthaltende Gefäss, mit einer Glasplatte bedeckt, an einen kühlen Ort. Die nach ein- bis zweitägiger Ruhe ausgeschiedenen Krystalle trenne man von der Mutterlauge, trockne sie auf mehrfach zusammengelegtem Druckpapier ohne Anwendung von Wärme und hebe sie in einem verschlossenen Glase auf. Die Mutterlauge versetze man, wenn es nöthig seyn sollte, mit so viel feinzerriebenem kohlensaurem Ammoniak, dass sie deutlich alkalisch reagirt, verdunste sie in einer porcellanenen Schale bei einer den Kochpunkt des Wassers nicht erreichenden Temperatur zur Hälfte, filtrire erforderlichen Falls, stelle das Filtrat in die Kälte, trockne das herauskrystallisirte Salz zwischen Papier, und verfahre mit der Mutterlauge auf die

vorhin angegebene Weise so oft, als noch Krystalle anschiessen. Die Ausbeute wird dem Gewichte des in Arbeit genommenen Weinsteins gleich kommen.

Löst sich das Salz nicht vollständig in Wasser auf, so muss es noch einmal ebenso wie das Kali tartaricum behandelt werden.

Vorgang. Das saure weinsteinsaure Kali giebt beim Behandeln mit Ammoniak die Hälfte seiner Säure ab, und die beiden dadurch neu entstandenen Salze vereinigen sich, mit Zuziehung von 2 M.-G. Wasser (von denen das eine das Ammoniak in Ammoniumoxyd verwandelt), zu einem leicht löslichen Doppelsalze.

$$1 \text{ M.-G. } (KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T}),\ 1 \text{ M.-G. } NH_3 \text{ und } 1 \text{ M.-G. } HO \text{ bilden:}$$

$$1 \text{ M.-G. } (KO + \bar{T}) + (NH_4O + \bar{T}) + HO.$$

2352 Theile Weinstein bedürfen also 2130 Theile Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew. (worin gegen 10 Proc. reines Ammoniak); ein kleiner Ueberschuss des letztern muss aber genommen werden, weil bei dem nachherigen Erwärmen wieder ein Theil entweicht. Die Sättigung des Weinsteins erfolgt, wenn dieser fein gepulvert war, vollständig in der Kälte, das neugebildete Doppelsalz kann sich aber, wegen Mangel an hinreichendem Wasser, nicht aufgelöst erhalten, schlägt sich daher zum Theil wieder nieder. Um diesen ausgeschiedenen Theil wieder aufzulösen, wird das Ganze nach der kalten Digestion nicht erst mit Wasser verdünnt, sondern erwärmt, was den Vortheil gewährt, dass die heiss filtrirte Lösung sogleich beim Erkalten, ohne abgedampft zu werden, einen grossen Theil des Doppelsalzes absetzt. Eine *vollständige* Auflösung darf man aber wegen des im Weinstein stets vorhandenen weinsteinsauren Kalks nicht erwarten, daher die Nothwendigkeit des Filtrirens. Ein kleiner Theil des weinsteinsauren Kalks löst sich indessen mit auf, scheidet sich aber beim nachherigen Erwärmen der Mutterlaugen ziemlich vollständig aus, so dass eine Verunreinigung der Krystalle mit weinsteinsaurem Kalke nicht leicht zu befürchten ist. Während des Abdampfens entweicht immer ein Theil Ammoniak, daher die Mutterlaugen jedesmal wieder gesättigt werden müssen, aber, um dieselben nicht neuerdings zu verdünnen, mit trocknem kohlensaurem Ammoniak. Wegen dieser so leichten Zersetzbarkeit der Verbindung, welche mit der Erhöhung der Temperatur

zunimmt, dürfen die Laugen nicht bis zum Kochpunkte erhitzt, auch die Krystalle nicht in der Wärme getrocknet werden.

Der als Nebenprodukt gewonnene weinsteinsaure Kalk wird zur Bereitung der Weinsteinsäure aufgehoben.

Prüfung. Der Ammoniakweinstein bildet wasserhelle vier- bis sechsseitige rhombische Säulen, riecht schwach nach Ammoniak und schmeckt kühlend, stechend, hintennach ammoniakalisch. An der Luft verwittert er unter Verlust von Ammoniak und Wasser. In der Hitze schmilzt er, entwickelt Ammoniak, Wasser, später brenzliche Produkte, und hinterlässt kohlensaures Kali nebst Kohle. Er löst sich in 2 Theilen kaltem Wasser, und in weniger als seinem gleichen Gewichte kochendem. Die Lösung reagirt neutral. Mögliche Verunreinigungen dieses Präparats sind die beim gereinigten Weinstein angeführten, nämlich: Kupfer, Eisen, Thonerde, Kalk, Salzsäure, Schwefelsäure.

Kalium oxydatum tartaricum boraxatum.

(Tartarus boraxatus, Cremor tartari solubilis. Boraxweinstein.)

Formel: $NaO + 2\,(BO_3 + \overline{T}),\ 2\,(KO + \overline{T})$.

Bereitung. 1 Th Borax, $2^1/_5$ Th. gepulverten gereinigten Weinstein und 12 Th. Wasser erhitze man in einem porcellanenen Gefässe so lange, bis sich alles aufgelöst hat, giesse hierauf die Solution in ein cylindrisches Gefäss, ersetze das verdunstete Wasser, und lasse sie zwei Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Nun filtrire man, verdunste das Filtrat in einer porcellanenen Schale anfangs über freiem Feuer, zuletzt aber im Sand- oder Wasserbade unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel entweder so weit, bis die Masse sich in Fäden zieht und nicht mehr an den Händen festklebt, worauf man sie in dünne Schichten ausgebreitet bei gelinder Wärme austrocknet; — oder gleich so weit, bis die glasige Masse in ein weisses Pulver verwandelt worden ist, und hebe das Pulver in gut verstopften Gläsern auf. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als der in Arbeit genommene Weinstein.

Sollte der Weinstein kupferhaltig seyn — wovon man sich leicht durch Versetzen einer Probe der Solution mit Schwefel-

wasserstoff überzeugen kann — so leite man in die erkaltete Solution Schwefelwasserstoffgas, wodurch unlösliches Schwefelkupfer entsteht, welches beim Filtriren zurückbleibt.

Vorgang. Der Process bei der Bildung des Boraxweinsteins ist lange Zeit völlig verkannt geblieben, weil man dabei stets von der Ansicht ausging, dass 1 Theil Borax im Stande sey, 3 Theile Weinstein chemisch zu binden, d. h. in ein leicht lösliches Salz zu verwandeln. Die M.-G. des Borax und des Weinsteins differiren nicht viel von einander, daher denn 1 Theil und 3 Theile dieser Salze ziemlich 1 M.-G. und 3 M.-G. entsprechen. Allerdings kann man bei diesem Verhältniss von 1 : 3 durch vermehrten Wasserzusatz und durch Kochen eine vollständige Lösung erzielen, allein in der Kälte schlägt sich beinahe der dritte Theil des Weinsteins wieder nieder, was zwar der Beobachtung nicht entgehen konnte, aber irrigerweise als eine Folge des nie fehlenden Kalkgehalts des Weinsteins — die Ausscheidung hielt man für weinsteinsauren Kalk — angesehen wurde. Auf diese zuerst von Krug gemachten und von mir bestättigten Erfahrungen hin, bedarf nun der Vorgang bei der Bildung des Boraxweinsteins einer wesentlichen Modification. Mit 1 M.-G. Borax treten nur 2 M.-G. Weinstein in chemische Action, indem zu dem Natron und der Borsäure 2 M.-G. Weinsteinsäure übergehen, und saures borweinsteinsaures Natron bilden, während die andern 2 M.-G. Weinsteinsäure von den 2 M.-G. Kali gebunden bleiben; das Wasser beider Salze entweicht vollständig.

$$1 \text{ M.-G. } NaO + 2\, BO_3 + 10\, HO \text{ und } 2 \text{ M.-G. } KO + 2\, \bar{T} + HO \text{ bilden:}$$

$$1 \text{ M.-G. } NaO + 2\, (BO_3 + \bar{T}),\ 2\, (KO + \bar{T}) \text{ und } 12 \text{ M.-G. } HO.$$

Auf 2387 Theile Borax genügen also 4704 Theile Weinstein, oder auf 1 Theil des erstern fast 2 Theile des letztern; da aber der Weinstein stets kalkhaltig ist, so wurden oben $2\frac{1}{5}$ Theile vorgeschrieben. Die Auflösung des Weinsteins erfolgt in der Wärme ziemlich rasch, auch der weinsteinsaure Kalk verschwindet dabei ganz oder beinahe ganz, scheidet sich jedoch beim ruhigen Stehen in der Kälte grösstentheils wieder aus. Das Eindampfen der Solution darf nicht bloss bis zu dem Punkte geschehen, wo die Masse gummiartig, glasig und in der Kälte brüchig erscheint, sondern diese muss in ein weisses Pulver zer-

fallen seyn, weil sonst jene glasigen Stücke selbst in gut verschlossenen Gefässen nach und nach so fest zusammenbacken, dass sie, ohne das Gefäss zu zerschlagen, nicht wieder herausgebracht werden können. Metallene, also auch zinnerne Geschirre, muss man bei der Darstellung dieses Präparats nicht anwenden, denn sie werden davon angegriffen.

Der als Nebenprodukt gewonnene weinsteinsaure Kalk wird zur Bereitung der Weinsteinsäure aufgehoben.

Prüfung. Der Boraxweinstein bildet eine gelblichweisse amorphe (glasige oder gummige) Masse, völlig ausgetrocknet aber ein weisses Pulver, welches geruchlos ist und angenehm sauer, etwas bitterlich schmeckt. An der Luft zieht das gut ausgetrocknete Pulver nach und nach etwas Wasser an und verwandelt sich wieder in jene zusammenhängende glasige Masse, ohne jedoch eine feuchte Beschaffenheit anzunehmen oder zu zerfliessen; klebrig wird es nur in sehr feuchter Luft. In der Hitze schmilzt es, entwickelt dann brenzliche Produkte und hinterlässt ein Gemenge von Borax, kohlensaurem Kali und Kohle. Wasser löst in der Kälte sein gleiches Gewicht, in der Hitze noch weit mehr von dem Salze auf; die Lösung reagirt stark sauer und wird durch Weinsteinsäure stark getrübt, indem sich von dem zweiten Gliede des Salzes die Hälfte des Kalis damit zu schwerlöslichem Weinstein verbindet, während ein dem folgenden Präparate analoges Doppelsalz $= NaO + 2 (BO + \bar{T}), KO + 2 \bar{T}$ aufgelöst bleibt. Weingeist nimmt nur eine höchst geringe Menge davon auf. Die Ausmittelung von Verunreinigungen geschieht wie beim Kali tartaricum.

Kalium oxydatum tartarico-boracicum.

(Tartarus boraxatus francogallicus. Borsäure-Weinstein, Französischer Boraxweinstein.)

Formel: $KO + 2 (BO_3 + \bar{T}), KO + 2 \bar{T}$.

Bereitung. 1 Theil Borsäure, $3^1/_3$ Theile gepulverten gereinigten Weinstein und 18 Theile Wasser behandelt man ganz so, wie es in dem vorigen Artikel angegeben

worden ist. Die Ausbeute beträgt um ein Geringes mehr als der in Arbeit genommene Weinstein.

Vorgang. Auch bei diesem Präparate waren die Angaben über das Verhältniss der Borsäure zum Weinstein bisher falsch. 1 M.-G. Borsäure kann nur 1 M.-G. Weinstein chemisch binden oder in leicht lösliches Salz verwandeln; denkt man sich von jedem 2 M.-G., so treten die 2 M.-G. Borsäure an 1 M.-G. doppeltweinsteinsaures Kali und mit dieser neuen Verbindung vereinigt sich das andere M.-G. doppeltweinsteinsaures Kali zum Doppelsalze. Das Wasser entweicht hier gleichfalls vollständig.

$$2 \text{ M.-G. } BO_3 + 3\,HO \text{ und } 2 \text{ M.-G. } KO + 2\,\overline{T} + HO$$

bilden:

$$1 \text{ M.-G. } KO + 2\,(BO_3 + \overline{T}),\ KO + 2\,\overline{T} \text{ und } 8 \text{ M.-G. } HO.$$

1548 Theile Borsäure erfordern also 4704 Theile Weinstein, oder 1 Theil der erstern etwas über 3 Theile des letztern. Dass das Doppelsalz ungeachtet seines grossen Gehalts von saurem weinsteinsaurem Kali in Wasser leicht löslich ist, darf aus zwei Gründen nicht auffallend erscheinen; erstens befindet sich das saure weinsteinsaure Kali nicht frei darin, sondern chemisch gebunden, und solcher Fälle, wo ein für sich schwer oder unlösliches Salz durch Verbindung mit einem andern leicht löslich wird, giebt es viele; zweitens ist dieses Kalisalz wasserfrei, also ein anderer Körper als der gewöhnliche Weinstein.

Prüfung. Der mittelst Borsäure bereitete Boraxweinstein zeigt in seinen äussern Merkmalen und im Geschmack die grösste Aehnlichkeit mit dem vorigen Präparate, zieht aber an der Luft keine Feuchtigkeit an, und löst sich erst in 4 Theilen kalten Wassers auf. Die Solution wird von der Weinsteinsäure nicht getrübt, dagegen von dem neutralen weinsteinsauren Kali, indem letzteres die Hälfte seines Kalis verliert und als Weinstein niederfällt, während das in Freiheit gesetzte Kali an das zweite Glied des Salzes tritt und damit ein dem vorigen Präparate analoges leicht lösliches Doppelsalz $= KO + 2\,(BO_3 + \overline{T}),\ 2\,(KO + \overline{T})$ bildet.

Kalium oxydatum tartaricum ferratum.

(Tartarus ferratus seu martiatus, Globuli tartari martiati. Weinsteinsaures Eisenoxyduloxyd-Kali, Eisenweinstein, Eisen- oder Stahlkugeln.)

Formel des mit Eisenoxyd bereiteten:

$$4\,(KO + \bar{T}) + (FeO + \bar{T}) + 3\,(Fe_2O_3 + \bar{T}).$$

Formel des mit metall. Eisen bereiteten:

$$(KO + \bar{T}) + x\,(FeO + \bar{T}) + x\,(Fe_2O_3 + \bar{T}).$$

Formel des in Wasser löslichen, luftbeständigen Antheils der Stahlkugeln:

$$8\,(KO + \bar{T}) + FeO + \bar{T} + 3\,(Fe_2O_3 + \bar{T}).$$

Bereitung. a) *Mittelst Eisenoxyd.* 16 Theile Eisenvitriol verwandle man auf die in dem Artikel „Ferrum oxydatum hydraticum" f, angegebene Weise in Oxydsalz, schlage das Oxyd mit kohlensaurem Kali nieder, wasche den Niederschlag durch Absetzenlassen und Dekantiren sorgfältig aus, giesse den braunen Brei in eine porcellanene Schale, setze ihm 12 Th. gepulverten gereinigten Weinstein hinzu, und dampfe das Ganze unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe oder porcellanenen Spatel anfangs über freiem Feuer, zuletzt aber im Sand- oder Wasserbade zur Consistenz eines weichen Extrakts ab. Nach dem Erkalten giesse man auf das Extrakt 36 Theile Wasser, lasse dasselbe 1 Stunde lang unter fleissigem Agitiren bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, filtrire hierauf, wasche den im Filter gebliebenen Rückstand mit etwas Wasser nach, dampfe die klare braungelbe Flüssigkeit vorsichtig in gelinder Wärme zur Trockne ab, zerreibe die harzartige Masse noch warm, und verwahre sie in einem verschlossenen Glase. Die Ausbeute kommt dem Gewicht des Weinsteins ohngefähr gleich.

b) *Mittelst metallischem Eisen. (Bereitung der Stahlkugeln.)* In eine flache steinzeugene oder porcellanene Schüssel wiege man 6 Theile gepulverten gereinigten (oder, wenn die Landespharmakopoe es erlaubt, rohen) Weinstein und 1 Th. reine Eisenfeile, setze so viel Wasser hinzu, dass ein dünner Brei entsteht, überlasse das Ganze, unter fleissigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel von Buchenholz, im Sommer anfangs der gewöhnlichen Lufttemperatur, später d. h. nach etwa 8 Tagen einer gelinden Wärme, im Winter aber so-

gleich der Einwirkung einer gelinden Wärme (auf einem geheitzten Stubenofen oder in einer Trockenstube), und erneuere das verdunstete Wasser so oft es nöthig seyn wird, d. h. so oft der Brei eine steife Consistenz angenommen hat. Die Masse bekommt nach und nach eine dunkle Farbe und wird auf der Oberfläche schwarz; so lange die untern Schichten noch eine hellere (graue) Farbe zeigen, was beim Umarbeiten leicht wahrgenommen werden kann, muss die Digestion fortgesetzt und diese erst dann als beendigt angesehen werden, wenn der Brei durch und durch eine gleichmässige schwarze Farbe angenommen hat. Dieser Zeitpunkt tritt, je nach der Quantität des in Arbeit genommenen Materials, in 2—4 Wochen ein. Nun bringe man die Masse in einen gusseisernen Kessel, verdunste sie bei gelindem Kohlenfeuer unter beständigem Umrühren zur Trockne, und pulvere den Rückstand. Wenn das Präparat als Kugeln gebräuchlich ist, so stosse man das Pulver mit ein wenig Wasser zu einer festen Paste an, forme daraus 2 Loth schwere Kugeln, und setze dieselben zur vollständigen Austrocknung einer mehrtägigen gelinden Wärme aus. Das in Pulver oder in Kugeln gebrachte Präparat hebe man in einem verschlossenen Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt ebensoviel oder etwas weniger als die angewandten Materialien, Weinstein und Eisen, zusammengenommen.

Rationelleres Verfahren zur Bereitung der Stahlkugeln. 16 Theile Eisenvitriol verwandle man auf die in dem Artikel „Ferrum oxydatum hydraticum" f, angegebene Weise in Oxydsalz, schlage das Oxyd mit kohlensaurem Kali nieder, wasche den Niederschlag durch Absetzenlassen und Dekantiren sorgfältig aus, giesse den braunen Brei in eine porcellanene Schale, setze ihm 20 Theile gepulverten gereinigten Weinstein und $2^1/_2$ Theile kohlensaures Kali hinzu, und verfahre übrigens wie unter a angegeben ist. Die trockne gepulverte Masse wird erforderlichen Falles, wie unter b angegeben, zu Kugeln geformt. Die Ausbeute kommt ohngefähr dem Gesammtgewichte des Weinsteins und Kalicarbonats gleich.

Vorgang. a) Die Darstellung des Eisenoxyds bedarf nach dem, was in dem betreffenden Artikel darüber gesagt worden, keiner weitern Erklärung. 16 Theile Eisenvitriol liefern $4^3/_5$ Th. wasserfreies Eisenoxyd, denn 2 M.-G. des erstern = 3475 Th. entsprechen 1 M.-G. des letztern = 1000. Der Weinstein nimmt vermöge seines zweiten M.-G. Säure das feuchte Eisenoxydhydrat

in der Wärme ziemlich leicht auf und stellt damit eine braungelbe Flüssigkeit dar; in dieser Auflösung befindet sich aber das Eisen nicht mehr als blosses Oxyd, sondern ein Theil desselben hat sich in dem Momente der Einwirkung des Weinsteins in Oxydul verwandelt. Aus der Analyse der Verbindung ergab sich, dass der Process in der Art vor sich geht, dass von 7 M.-G. Eisenoxyd 1 M.-G. den dritten Theil seines Sauerstoffs, also 1 M.-G., abgiebt, wodurch 2 M.-G. Oxydul entstehen. Der in Freiheit gesetzte Sauerstoff entweicht, — wenigstens habe ich kein Produkt (weder Kleesäure, noch Ameisensäure, noch Kohlensäure) auftreten sehen, was auf eine Oxydation der Elemente der Weinsteinsäure schliessen liesse. Die beiden M.-G. Eisenoxydul und die übrigen 6 M.-G. Eisenoxyd werden von 8 M.-G. Weinstein aufgenommen und stellen damit ein Doppel- oder vielmehr Tripelsalz von neutralem weinsteinsaurem Kali, neutralem weinsteinsaurem Eisenoxydul und basisch weinsteinsaurem Eisenoxyde dar.

7 M.-G. Fe_2O_3 bilden:

6 M.-G. Fe_2O_3, 2 M.-G. FeO und 1 M.-G. O.

Ferner: 8 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T})$, 6 M.-G. Fe_2O_3 und 2 M.-G. FeO bilden:

2 M.-G. 4 $(KO + \bar{T}) + (FeO + \bar{T}) + 3\,(Fe_2O_3 + \bar{T})$ und 8 M.-G. HO.

18820 Theile Weinstein nehmen also 7000 Theile Eisenoxyd, oder 12 Theile des erstern beinahe $4^3/_5$ Theile des letztern auf. Das Abdampfen bis zum Extrakt geschieht theils, um die Einwirkung des Weinsteins auf das Eisenoxyd recht lange dauern zu lassen, theils, um beim nachherigen Wiederaufnehmen in Wasser den im Weinstein stets vorhandenen weinsteinsauren Kalk möglichst vollständig zu beseitigen. Wegen dieses Kalkgehalts fällt auch die Ausbeute (wie bei den vorigen mit Weinstein bereiteten Präparaten) stets etwas geringer aus, als sie sollte. Durch die Filtration wird auch das im geringen Ueberschuss vorhandene Eisenoxyd entfernt.

b) Kommen Weinstein, metallisches Eisen und Wasser miteinander in Berührung, so findet schon in der Kälte eine Einwirkung statt; das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff des Wassers zu Oxydul, der Wasserstoff des Wassers entweicht als Gas (daher das Aufblähen der Masse), und das Eisenoxydul tritt an das zweite M.-G. Weinsteinsäure des Weinsteins, einen weissen pulverigen Niederschlag bildend, während das neuerzeugte neu-

trale weinsteinsaure Kali nebst einer geringen Menge weinsteinsaurem Eisenoxyduls aufgelöst bleibt.

1. M-G. $(KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T})$ und 1 M.-G. Fe bilden:
1 M.-G. $KO + \bar{T}$, 1 M.-G. $FeO + \bar{T}$ und 1 M.-G. H.

2352 Theile saures weinsteinsaures Kali bedürfen also eigentlich nicht mehr als 350 Theile Eisen; da aber das letztere stets etwas Kohlenstoff und Silicium enthält, so muss etwas mehr genommen werden, nicht aber 1 Th. Eisen auf 4 Th. Weinstein, wie die Pharmakopöen vorschreiben, denn in diesem Falle bleibt wenigstens der vierte Theil des Eisens unangegriffen (und verwandelt sich nur in Folge der Dauer der Digestion zum Theil in freies Oxyduloxyd). Die soeben beschriebene Reaction ist jedoch nur das erste Stadium des Processes, denn derselbe schreitet unaufhaltsam weiter fort und tritt ins zweite Stadium, noch ehe das erste durch die ganze Masse hindurch vollständig erreicht ist. Sobald sich nämlich etwas Eisenoxydul gebildet hat, und dasselbe in schwerlösliches weinsteinsaures Eisenoxydul übergegangen ist, nimmt dieses aus der Luft noch Sauerstoff auf, verwandelt sich in basisch-weinsteinsaures Eisenoxyd, und giebt dabei die Hälfte seiner Säure ab.

2 M.-G. $FeO + \bar{T}$ und 1 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $Fe_2O_3 + \bar{T}$ und 1 M.-G. $\bar{T}$.

Die in Freiheit gesetzte Weinsteinsäure verwandelt sich durch die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft in flüchtige Produkte (Kohlensäure, Ameisensäure?). Der Uebergang des Oxydulsalzes in Oxydsalz, und der damit verbundene Verlust an Weinsteinsäure erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Wärme hingegen bedeutend rascher; niemals aber wird alles Oxydulsalz zu Oxydsalz. In dem Grade, als sich basisch-weinsteinsaures Eisenoxyd bildet, löst sich das weinsteinsaure Eisenoxydul mehr und mehr auf, und es entsteht nun ein leicht lösliches Tripelsalz $= 8\,(KO + \bar{T}) + (FeO + \bar{T}) + 3\,(Fe_2O_3 + \bar{T})$, welches der Flüssigkeit eine grünlichschwarze Farbe ertheilt. Dieses Tripelsalz bildet eingetrocknet eine schwärzliche, glänzende, luftbeständige Masse, welche zerrieben ein grünlichgelbes Pulver darstellt. (Seine Reindarstellung ist oben unter der Rubrik „*Rationelleres Verfahren zur Bereitung der Stahlkugeln*“ beschrieben, und weiter unten werde ich noch einmal darauf zurückkommen).

Abgesehen von überschüssig zugesetztem Eisen, müsste da-

her endlich eine vollständige Auflösung erzielt werden, welche nichts als das eben erwähnte Tripelsalz enthielte; allein die Lösung des letztern hat die Eigenschaft, sich unter dem Einflusse der Wärme in der Weise zu zersetzen, dass eine an weinsteinsaurem Eisen reichere Verbindung niederfällt, mithin eine an weinsteinsaurem Kali reichere aufgelöst bleibt. Diese Zersetzung des Tripelsalzes in eine unlösliche und in eine lösliche Verbindung erfolgt nicht etwa erst, nachdem alles weinsteinsaure Eisenoxydul in Oxyduloxydsalz verwandelt und mit dem weinsteinsauren Kali verbunden ist, sondern beide Processe gehen unabhängig von einander vor sich; sobald nämlich ein Antheil weinsteinsauren Eisenoxyduls in das Tripelsalz verwandelt ist, unterliegt dieses auch schon der zersetzenden Einwirkung der Wärme. Das unlösliche Zersetzungsprodukt des Tripelsalzes enthält, wie das Tripelsalz selbst, Eisenoxydul und Eisenoxyd in dem relativen Verhältniss von 1 : 3.

Ist die Digestion hinreichend lange fortgesetzt, d. h. ist alles weinsteinsaure Eisenoxydul in das lösliche Tripelsalz verwandelt so besteht der Absatz natürlich nur aus dem Zersetzungsprodukte des letztern, enthält daher Eisenoxydul und Eisenoxyd in dem Verhältniss von 1 : 3. — Ist die Digestion nicht lange genug fortgesetzt, d. h. ist noch nicht alles weinsteinsaure Eisenoxydul in das lösliche Tripelsalz verwandelt, so besteht der Absatz aus einem Gemenge von weinsteinsaurem Eisenoxydul und dem Zersetzungsprodukte des Tripelsalzes, enthält daher mehr als 1 M.-G. Eisenoxydul auf 3 M.-G. Eisenoxyd. Das lösliche Zersetzungsprodukt des Tripelsalzes ist sehr hygroskopisch, und verdankt diese Eigenschaft seinem grössern Gehalte an weinsteinsaurem Kali. Eisenoxydul und Eisenoxyd befinden sich darin, wie in dem unzersetzten Salze und in dem unlöslichen Zersetzungsprodukte, in dem Verhältniss von 1 : 3. — Wird die Digestion zu lange, d. h. länger als zur Ueberführung allen weinsteinsauren Eisenoxyduls in das lösliche Tripelsalz erforderlich ist, fortgesetzt, so schreitet die Zersetzung des letztern noch immer weiter fort, und die Menge des Absatzes nimmt immer mehr zu, erreicht aber doch eine gewisse Grenze, d. h. eine gewisse Quantität Eisen bleibt aufgelöst. Eine solche, nicht mehr merklich sich trübende Solution liefert durch Verdunsten eine (sehr hygroskopische) Masse, welche nach der Formel $16\,(KO + \bar{T}) + (FeO + \bar{T}) + 3\,(Fe_2O_3 + \bar{T})$ zusammengesetzt ist.

Da bei der Anwendung der Stahlkugeln zu Bädern doch gewiss nur der im Wasser lösliche Antheil derselben arzneiliche Wirkungen ausüben kann, so wäre es wohl an der Zeit und als ein Fortschritt anzusehen, wenn das Präparat von seinem unnützen Ballaste befreit würde. Dieser Zweck lässt sich durch die oben mitgetheilte Vorschrift erreichen, denn sie liefert das lösliche luftbeständige Tripelsalz $8\,(KO + \overline{T}) + (FeO + \overline{T}) + 3\,(Fe_2O_3 + \overline{T})$ im reinen Zustande. Zur Herstellung desselben bedarf man auf 7 M.-G. Eisenoxyd = 7000, 12 M.-G. Weinstein = 28230 und 4 M.-G. kohlensaures Kali = 3460. Die Kohlensäure entweicht; im Uebrigen schliesst sich die Erklärung des Processes an die unter a) gegebene.

Prüfung. a) Das mit Eisenoxyd bereitete weinsteinsaure Eisenoxyduloxyd-Kali ist eine braungelbe harzartige, spröde Masse, die zerrieben ein grünlichgelbes, amorphes Pulver darstellt. Es besitzt keinen Geruch, und einen milden, süsslich eisenhaften Geschmack. An der Luft zieht das Pulver nach mehrtägigem Liegen etwas Wasser an, und vereinigt sich zu einem braungelben, firnissartigen Ueberzuge, der übrigens trocken und spröde ist und sich nicht weiter verändert. In starker Hitze zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, unter Verbreitung des Geruchs nach verbrennendem Weinstein und hinterlässt eine röthliche Masse — ein Gemenge von Eisenoxyd und kohlensaurem Kali. Vom Wasser wird es sehr leicht und vollständig zur dunkelgelbbraunen Flüssigkeit aufgelöst, welche sauer reagirt. Weingeist nimmt es nicht auf. Eine etwaige Verunreinigung mit Kalk, von kalkhaltigem Weinstein herrührend, wird durch oxalsaures Ammoniak entdeckt; Kupfer durch einen blanken Eisenstab.

b) Die Stahlkugeln besitzen eine glänzende schwarze Farbe, das Pulver davon ist graugrünlich-schwarz. Ihr Geschmack und ihr Verhalten in der Hitze gleicht dem des reinen Eisenweinsteins. An der Luft ziehen sie etwas Wasser an, jedoch nicht in dem Grade, dass sie dadurch merklich feucht werden. Die mit Eisenoxyd bereiteten Stahlkugeln lösen sich vollständig in Wasser; die Lösung ist schwärzlich (grünlichschwarz) und reagirt sauer. Von den mit metallischem Eisen bereiteten Stahlkugeln löst Wasser nur etwa $^2/_3$ ihres Gewichts auf; der unlösliche, aber in verdünnter Salzsäure mit dunkelgelber Farbe leicht lösliche Rückstand ist mehr oder weniger braungrün und enthält auch noch das überschüssig zugesetzte, theilweise in Oxyduloxyd

übergegangene Eisen. Metallisches Eisen giebt sich an dem beim Zusammenreiben des Pulvers mit sehr verdünnter Salzsäure bleibenden, matallglänzenden Rückstande zu erkennen, sowie dadurch, dass die Kugeln nach längerm Liegen an der Luft Rostflecke bekommen. Kalk entdeckt man am besten durch Glühen, welches den weinsteinsauren Kalk in kohlensauren verwandelt, Behandeln der Masse mit Essigsäure und Zusatz von oxalsaurem Ammoniak; Kupfer in der essigsauren Lösung durch blankes Eisen, oder durch Schütteln der geglüheten Masse mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak.

Kalium oxydatum tartaricum natronatum.

(Tartarus natronatus, Sal Seignette. Weinsteinsaures Kali-Natron, Natronweinstein, Seignettesalz.)

Formel: $(KO + \bar{T}) + (NaO + \bar{T}) + 8\ HO$.

Bereitung. 3 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron löse man in einem bleiernen oder auch gut verzinnten kupfernen Kessel in 20 Theilen kochenden Wassers auf, und setze der kochenden Lösung unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen oder hölzernen Spatel so lange feingepulverten gereinigten Weinstein hinzu, bis die alkalische Reaction *beinahe* ganz verschwunden ist. 4 Theile Weinstein reichen in der Regel dazu aus. Die Flüssigkeit verdünne man noch mit 15 Theilen Wasser, giesse sie in einen irdenen Hafen und lasse sie 3 Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Hierauf filtrire man dieselbe (was nöthigenfalls durch Klären mit Eiweiss, s. Kali tart. neutrale, befördert wird), dampfe das Filtrat in einem blanken eisernen Kessel so weit ab, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten Spuren von Krystallisation zeigt, giesse es in steinzeugene Schüsseln und stelle diese an einen kühlen Ort. Die nach 1—2 Tagen angeschossenen Krystalle befreie man von der Mutterlauge und lasse sie, auf Druckpapier ausgebreitet, an der Luft oder mit Unterstützung einer ganz gelinden Wärme trocknen; die Mutterlauge aber verdunste man noch so oft, als Salz heraus krystallirirt. Die letzten Anschüsse sind gewöhnlich gelblich gefärbt und müssen umkrystallisirt wer-

den; beträgt ihre Menge indessen nicht viel, so hebt man sie zweckmässiger bis zur nächsten Bereitung des Präparats auf. Man erhält durchschnittlich $4^1/_2$ Theile Seignettesalz.

Vorgang. Ganz derselbe wie bei Kali tart. neutrale; das Natron sättigt das zweite M.-G. der im Weinstein enthaltenen Säure, und die Kohlensäure entweicht. Das neuentstandene weinsteinsaure Natron aber bildet mit dem neutralen weinsteinsauren Kali (und einer Portion Wasser) ein leicht krystallisirendes Doppelsalz.

1 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T})$ und 1 M.-G. $NaO + CO_2 + 10\ HO$ bilden:

1 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (NaO + \bar{T}) + 8\ HO$, 1 M.-G. CO_2 und 3 M.-G. HO.

2352 Theile Weinstein bedürfen also 1788 Theile krystallisirte Soda zur Sättigung; diese Gewichts-Verhältnisse variiren aber je nach dem Grade der Unreinheit der Salze (weinsteinsaurer Kalk im Weinstein und schwefelsaures Natron in der Soda). Durch die Krystallisation wird das Doppelsalz von den fremden Salzen befreiet, welche in die Mutterlauge übergehen. Im Uebrigen verweise ich auf den Artikel „Kali tart. neutrale.“

Zuweilen entsteht während des Eindampfens der Mutterlaugen eine weisse Trübung, welche kohlensaurer Kalk ist, der durch die Wechselwirkung des überschüssig angewandten kohlensauren Natrons (das nun in concentrirter Form zugegen ist) und des noch vorhandenen weinsteinsauren Kalks erzeugt wird, während das dabei gleichzeitig auftretende weinsteinsaure Natron gelöst bleibt.

Enthält der Weinstein viel Traubensäure, so erleidet man einen namhaften Verlust an krystallisirtem Natronweinstein und bekommt dafür eine grosse Menge schmieriger Mutterlauge, denn die Traubensäure bildet mit Kali und Natron schwieriger ein Doppelsalz.

Prüfung. Der Natronweinstein bildet wasserhelle, meist ansehnliche, gerade rhombische, 6—12seitige Säulen. Er ist geruchlos und schmeckt milde salzig, kühlend. An der Luft verändert er sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, im Sommer zeigt er, doch nur in höchst geringem Grade, Neigung zum Verwittern; in gelinder Wärme schmilzt er in seinem Krystallwasser, wird dann wieder fest, schmilzt in stärkerer Hitze abermals, zersetzt sich gleich dem weinsteinsauren Kali, und hinterlässt ein Gemenge von kohlensaurem Kali, kohlensaurem Natron und Kohle.

1 Theil des Salzes löst sich in $2^1/_2$ Th. kaltem Wasser auf; von kochendem bedarf es kaum sein gleiches Gewicht; die Lösung reagirt neutral. Weingeist nimmt nur Spuren davon auf. Mögliche Verunreinigungen sind: Eisen, Kupfer, Thonerde, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Salzsäure und werden wie bei Kali tart. erkannt. Eine *Verwechselung* mit Alaun giebt sich durch den süsslich zusammenziehenden Geschmack und die saure Reaction des letztern kund, und Borax schmeckt und reagirt deutlich alkalisch. Alaun, sowie Borax schmelzen in der Wärme ebenfalls in ihrem Krystallwasser, blähen sich dann aber zu einer *weissen* schwammigen Masse auf, die in stärkerer Hitze wieder zusammensintert, *ohne schwarz zu werden.*

Kalium oxydatum tartaricum stibiatum.

(Tartarus stibiatus, Tartarus emeticus. Antimonoxydhaltiges weinsteinsaures Kali, Brechweinstein.)

Formel: $(KO + \bar{T}) + (SbO_3 + \bar{T}) + HO$.

Bereitung. 5 Theile feingepulverten gereinigten Weinstein und 4 Theile reines Antimonoxyd (s. Stibium oxydatum) übergiesse man in einem 50 Theile Wasser fassenden gläsernen Kolben oder in einer ebenso geräumigen porcellanenen Schale (bei grössern Mengen in einem bleiernen Kessel) mit 6 Theilen reinem Wasser, digerire das Ganze bei einer Wärme von 60—80° R., unter fleissigem Umschütteln oder Umrühren mit einem porcellanenen Spatel und nöthigenfalls unter zuweiliger Ersetzung des verdampften Wassers, 1—3 Stunden lang, setze hierauf noch 30 Theile Wasser hinzu, koche $^1/_2$ Stunde hindurch und filtrire noch heiss in ein gläsernes oder porcellanenes Geschirr. Die nach mehrtägigem Stehen in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle befreie man von der überstehenden Lauge, verdunste letztere zur Hälfte, filtrire, lasse das Filtrat krystallisiren, und wiederhole das Abdampfen u. s. w. so lange, als noch Salz anschiesst. Wenn die Mutterlauge keine Krystalle mehr liefern und stark sauer reagiren sollte, so verdünne man sie mit Wasser, sättige sie durch Digestion mit einer neuen Quantität Antimonoxyd, filtrire und verdunste abermals zur Kry-

stallisation. Sämmtliche Krystalle lasse man, auf Papier ausgebreitet, an der Luft trocken werden, reibe sie hierauf fein, schüttle das Pulver in einer Flasche mit seiner fünfzehnfachen Menge reinen Wassers 1 Tag lang, filtrire die Auflösung, und befördere sie durch Verdunsten u. s. w. zur Krystallisation. Das so gereinigte und getrocknete Salz hebe man in einem verschlossenen Glase auf. Es wird 6—7 Theile wiegen.

Das noch hie und da zur Darstellung des Brechweinsteins vorgeschriebene Vitrum antimonii liefert ein schlechtes Präparat, darf daher nicht genommen werden. — Der Methode, Schwefelantimon, Salpeter und Schwefelsäure miteinander zu erhitzen, die Masse auszuwaschen und den Rückstand mit Weinstein zu behandeln, kann ich keinen Vorzug vor der oben mitgetheilten geben.

Vorgang. Gleichwie vom Natron, Ammoniak, wird auch vom Antimonoxyd das zweite M.-G. Säure des Weinsteins gesättigt und ein Doppelsalz erzeugt von neutralem weinsteinsaurem Kali und (basischem) weinsteinsaurem Antimonoxyd, welches im krystallisirten Zustande noch 1 M.-G. Wasser enthält.

1 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T})$ und 1 M.-G. $SbO_3 + HO$
bilden:
1 M.-G. $(KO + \bar{T}) + (SbO_3 + \bar{T}) + HO$, u. 1 M.-G. HO.

2352 Theile Weinstein nehmen also 2024 Th. Antimonoxydhydrat auf. Die Digestion muss anfangs in Breiform geschehen, damit die Theile in nähere Berührung mit einander kommen; erst später, wenn das Doppelsalz gebildet ist, kocht man, um dasselbe aufzulösen, mit einer grössern Menge Wasser und filtrirt noch heiss, worauf beim Erkalten ein grosser Theil des Salzes sogleich heraus krystallisirt. Eine ganz vollständige Auflösung des Breies erhält man niemals; der Rückstand ist entweder weinsteinsaurer Kalk, wenn, wie gewöhnlich, der Weinstein kalkhaltig war, oder überschüssig zugesetztes Antimonoxyd (dessen quantitatives Verhältniss zum Weinstein sich nur bei vollkommner Reinheit des letztern genau bestimmen lässt) oder beide zugleich. Die letzten Anschüsse von Brechweinstein sind mitunter gelblich gefärbt, was von einer Spur Eisen herrührt. Zuweilen erhält man nach 2—3maliger Krystallisation eine sirupdicke Mutterlauge, welche sehr sauer reagirt und keine Krystalle mehr liefert. Diese Erscheinung beruht auf der Bildung eines Doppelsalzes von neutralem weinsteinsaurem Kali und neutralem weinsteinsaurem Antimonoxyd $= (KO + \bar{T}) + (SbO_3 + 3\,\bar{T})$ und findet ihre

Erklärung in einem Ueberschusse von Weinstein; sie bedingt andererseits das Auftreten von *freiem* neutralem weinsteinsaurem Kali, denn:

$$3 \text{ M.-G. } (KO + \bar{T}) + (HO + \bar{T}) \text{ und } 1 \text{ M.-G. } SbO_3 \text{ bilden:}$$
$$1 \text{ M.-G. } (KO + \bar{T}) + (SbO_3 + 3\,\bar{T}),\ 2 \text{ M.-G. } KO + \bar{T}$$
$$\text{und } 3 \text{ M.-G. } HO.$$

Um diese Mutterlauge wieder zu gut zu machen, verdünnt man sie mit Wasser und kocht sie mit einer neuen Quantität Antimonoxyd, wodurch das neutrale weinsteinsaure Antimonoxyd in basisches verwandelt und alles noch vorhandene weinsteinsaure Kali gleichfalls in Brechweinstein übergeführt wird.

$$1 \text{ M.-G. } (KO + \bar{T}) + (SbO_3 + 3\,\bar{T}),\ 2 \text{ M.-G. } KO + \bar{T}$$
$$\text{und } 2 \text{ M.-G. } SbO_3 \text{ bilden:}$$
$$3 \text{ M.-G. } (KO + \bar{T}) + (SbO_3 + \bar{T}).$$

Man könnte auch die Mutterlauge geradezu mit kohlensaurem Kali sättigen; hierdurch verliert man aber viel weinsteinsaures Kali, denn:

$$1 \text{ M.-G. } (KO + \bar{T}) + (SbO_3 + 3\,\bar{T}),\ 2 \text{ M.-G. } KO + \bar{T}$$
$$\text{und } 2 \text{ M.-G. } KO + CO_2 \text{ bilden:}$$
$$1 \text{ M.-G. } (KO + \bar{T}) + (SbO_3 + \bar{T}),\ 4 \text{ M.-G. } KO + \bar{T}$$
$$\text{und } 2 \text{ M.-G. } CO_2.$$

Das nochmalige Auflösen sämmtlichen Salzes in kaltem Wasser hat hauptsächlich zum Zweck, die letzten Antheile von weinsteinsaurem Kalk, aber auch, etwaige Spuren von Kupfer und Eisen durch Umkrystallisiren zu entfernen. Will man dieses allerdings lästige Umkrystallisiren umgehen, so muss man den Weinstein vor seiner Anwendung mit Salzsäure reinigen.

Prüfung. Der Brechweinstein krystallisirt in wasserhellen geraden rhombischen (nicht tesseralen) Octaëdern, welche keinen Geruch, und einen schwach süsslichen, hintennach eckelhaft metallischen Geschmack besitzen. An der Luft werden die Krystalle durch Verlust von Wasser undurchsichtig porcellanartig und mürbe, und zerbröckeln bei der geringsten Erschütterung in kleine Stücke. In einer unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, zerspringen die Krystalle und verlieren, ohne vollständig zu schmelzen, unter Prasseln ihr Wasser; fast gleichzeitig färbt sich das Salz, zersetzt sich unter Entwicklung brenzlicher Produkte und wird schwarz; die kohlige Masse ist ein Gemenge von kohlensaurem Kali, reducirtem Antimon und Kohle; erhitzt man sie an der Luft, so ver-

glimmt die Kohle, das Antimon schmilzt zu Kügelchen zusammen, oxydirt sich aber gleichzeitig zum Theil wieder, und stösst einen weissen Rauch von Antimonoxyd aus. Der Brechweinstein löst sich in 14 Theilen kaltem und in 2 Th. kochendem Wasser auf; die Lösung reagirt sauer. Vom Weingeist wird er nicht aufgenommen. Die wässrige Auflösung darf von oxalsaurem Ammoniak, Kaliumeisencyanür, Chlorbaryum und salpetersaurem Silber nicht getrübt werden. Entsteht durch oxalsaures Ammoniak eine Trübung, so ist Kalk vorhanden. Kaliumeisencyanür zeigt durch einen braunrothen Niederschlag Kupfer, durch einen blauen Eisen an; sind beide Metalle vorhanden, so ergiebt sich die Gegenwart des Kupfers unzweifelhaft durch die auf Zusatz von Ammoniak zu der Lösung des Brechweinsteins entstehende blaue Färbung, die des Eisens durch die mittelst Schwefelcyankalium eintretende rothe Färbung (s. Bismuthum nitr.). Chlorbaryum würde Schwefelsäure, salpetersaures Silber Salzsäure anzeigen. — Eine Verunreinigung des krystallisirten Brechweinsteins mit Arsenik ist, selbst wenn das Antimonoxyd arsenhaltig sein sollte, nicht zu befürchten, weil derselbe doch jedenfalls in der Mutterlauge bleiben würde. Die Prüfung des Brechweinsteins auf Arsenik kann übrigens am besten auf folgende Art geschehen: Etwa 1 Loth desselben reibe man fein, trockne das Pulver in der Wärme, vermenge es mit seinem gleichen Gewichte Salpeter, und trage das Gemenge nach und nach in einen glühenden Schmelztiegel. Nach $^1/_4$ Stunde nehme man den Tiegel aus dem Feuer, lasse ihn erkalten, koche ihn mit Wasser aus, übersättige die trübe Flüssigkeit mit verdünnter reiner Schwefelsäure, dampfe das Ganze bis beinahe zur Trockne ab, weiche die Masse wieder mit Wasser auf, filtrire und leite in das Filtrat einige Blasen Schwefelwasserstoffgas, nämlich nur so viel, dass es sich nach einigem Umschütteln noch durch den Geruch oder durch einen mit Bleiessig getränkten Streifen Papier zu erkennen giebt. Den durch das Schwefelwasserstoffgas erzeugten gelbrothen Niederschlag trenne man durch ein Filter, erhitze die klare Flüssigkeit so lange, bis jede Spur von Schwefelwasserstoff daraus entfernt ist; lasse erkalten, tröpfele so lange schweflige Säure hinein, bis diese noch nach mehrere Minuten langem Schütteln durch den Geruch wahrzunehmen ist, erhitze abermals, um diesen Ueberschuss wieder auszutreiben, und leite in die erkaltete Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. Nachdem dieselbe mit dem Gase gesättigt

worden ist und 1 Tag, am besten an einem temperirten Orte, gestanden hat, sammle man den etwa entstandenen Niederschlag (hat sich kein Niederschlag gebildet, so ist der Brechweinstein frei von Arsen) auf einem Filter, wasche ihn aus, löse ihn hierauf in Aetzammoniak, indem man das im Trichter liegende Filter damit tränkt, sammle die ammoniakalische Solution auf einem Uhrglase, und verdunste sie zur Trockne. Den gelben Rückstand vermenge man innig mit seinem sechsfachen Gewichte in der Wärme getrockneten neutralen oxalsauren Kalis, schütte das Gemenge in eine enge, unten geschlossene Glasröhre, und erhitze es über einer Spiritusflamme. Es wird sich nach und nach grau färben, zu schmelzen anfangen und einen Dampf entwickeln, der sich theils oberhalb der Probe als ein grauer glänzender Ring anlegt, theils aus der Röhre entweicht und einen knoblauchartigen Geruch verbreitet.

Diese zwar etwas umständliche, aber bei genauer Befolgung untrügliche Methode zur Auffindung des Arsens im Brechweinstein bezweckt vorzüglich die gänzliche Trennung des Antimons vom Arsen, ohne welche die Gegenwart des letztern, zumal bei grossem Ueberschuss des Antimons (wie hier), nicht mit Sicherheit erkannt werden kann. Bei der Verpuffung mit Salpeter verwandelt sich nämlich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure das Antimonoxyd in Antimonsäure und die etwa vorhandene arsenige Säure in Arsensäure, welche beide Säuren vom Kali gebunden werden. Die Elemente der Weinsteinsäure verwandeln sich in Kohlensäure und Wasser. Ein Theil dieser Kohlensäure tritt an denjenigen Theil Kali, welcher seine Salpetersäure vollständig verloren hat.

1 M.-G. $(KO + C_4H_2O_5) + (SbO_3 + C_4H_2O_5)$ und
3 M.-G. $KO + NO_5$ bilden:
1 M.-G. $KO + SbO_5$, 6 M.-G. CO_2, 4 M.-G. HO, 2 M.-G. $KO + CO_2$, 1 M.-G. $KO + NO_3$ und 2 M.-G. N.

Es entweichen also: Kohlensäure, Wasser und Stickstoff, und im Rückstande bleiben: antimonsaures Kali, kohlensaures Kali und salpetrigsaures Kali. 4152 Theile wasserfreier Brechweinstein erfordern also 3795 Theile Salpeter; der kleine Ueberschuss an Salpeter bei Anwendung gleicher Gewichtstheile schadet nicht, verschafft vielmehr die Gewissheit, dass vollständige Oxydation erfolgt, und verwandelt sich in der Glühhitze, durch Verlust von Sauerstoff, in salpetrigsaures Kali. Der Vorgang bleibt derselbe,

wenn man sich in obigem Schema das Antimonoxyd theilweise durch arsenige Säure und die Antimonsäure theilweise durch Arsensäure ersetzt denkt. Beim Behandeln der geglüheten Masse mit überschüssiger Schwefelsäure tritt alles Kali an dieselbe, die Kohlensäure und salpetrige Säure entweichen, die Antimonsäure fällt fast vollständig nieder, und die etwa vorhandene Arsensäure bleibt nebst dem schwefelsauren Kali aufgelöst. Das Abdampfen bis nahe zur Trockne bezweckt die vollständige Austreibung der salpetrigen Säure. Leitet man nun in die durch Verdünnen der Masse mit Wasser und Filtriren erhaltene (wegen Ueberschuss an Schwefelsäure saure) Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, so schlägt sich zunächst nur die noch spurweise vorhandene Antimonsäure (als höchstes Schwefelantimon) nieder, die Arsensäure aber erst dann, wenn sie zu arseniger Säure reducirt worden ist. Diese Reduction bewirkt die schweflige Säure, indem sie sich in Schwefelsäure umwandelt.

1 M.-G. AsO_5 und 2 M.-G. SO_2 bilden:
1 M.-G. AsO_3 und 2 M.-G. SO_3.

Bevor aber die schweflige Säure hinzugesetzt wird, muss der nach der Entfernung des Schwefelantimons noch in der Flüssigkeit vorhandene Schwefelwasserstoff erst vollständig ausgetrieben seyn, weil sonst die Wirkung der erstern (der schwefligen Säure) sich zunächst auf den Schwefelwasserstoff erstreckt, Schwefel und Wasser bildend.

1 M.-G. SO_2 und 2 M.-G. HS bilden:
3 M.-G. S und 2 M.-G. HO.

Wiederum muss, wie nun leicht einzusehen, die überschüssig zugesetzte schweflige Säure vor dem zweiten Einleiten des Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen entfernt werden. Der jetzt durch Schwefelwasserstoff entstehende Niederschlag ist rein citronengelb und hat die Zusammensetzung des Operments $= AsS_3$.

1 M.-G. AsO_3 und 3 M.-G. HS bilden:
1 M.-G. AsS_3 und 3 M.-G. HO.

Um ihn, nachdem er ausgewaschen ist, vom Filtrum ohne Verlust wieder zu entfernen, wird er in Aetzammoniak aufgelöst und dieses durch Verdunsten ausgetrieben. Mit trocknem neutralem kleesaurem Kali ($KO + C_2O_3$) erhitzt, reducirt sich das Schwefelarsen; das Arsen entweicht und giebt sich auf die angegebene Weise zu erkennen, der Schwefel tritt an das Kalium, und

der Sauerstoff des Kalis an die Kleesäure, welche, dadurch in gasförmige Kohlensäure verwandelt, mit dem Arsen fortgeht.

3 M.-G. $KO + C_2O_3$ und 1 M.-G. AsS_3 bilden:
3 M.-G. KS, 6 M.-G. CO_2 und 2 M.-G. As.

Die grauschwarze Farbe, welche die Probe nach dem Glühen besitzt, rührt von der Zersetzung des überschüssig zugesetzten kleesauren Kalis her. Dieses sollte eigentlich, der Theorie nach, in kohlensaures Kali und Kohlenoxydgas zerfallen, folglich einen weissen Rückstand liefern, denn

1 M.-G. $KO + C_2O_3$ = 1 M.-G. $KO + CO_2$ und 1 M.-G. CO;

allein ein Theil des Kohlenoxyds zersetzt sich neuerdings in Kohle und Kohlensäure, von denen die erstere dem kohlensauren Kali beigemengt bleibt, so lange es an Sauerstoff zu ihrer Verbrennung fehlt.

Um endlich auch die scheinbaren Schattenseiten der vorstehend beschriebenen Methode nicht unberührt zu lassen, bemerke ich noch Folgendes: Wenn der Brechweinstein arsenhaltig ist, so verbreitet sich während der Verpuffung in der Regel ein Knoblauchgeruch, der also in diesem Falle einerseits einen Verlust an Arsen veranlasst, andererseits die Gegenwart dieses Metalls schon unzweifelhaft erweist. Jedoch entgeht dabei der grössere Theil des Arsens der momentanen Reduction und Verflüchtigung, wird daher in dem nachherigen Gange der Untersuchung ganz sicher gefunden werden. Ferner schlagen sich bei der ersten, zum Behuf der Präcipitation der letzten Antheile Antimon angewandten, Behandlung mit Schwefelwasserstoff auch immer Spuren von Arsen mit nieder, die zweite Behandlung mit Schwefelwasserstoff ist aber darum keineswegs überflüssig oder gar unnütz, denn sie liefert jedenfalls den grössten Theil des Arsens. Indessen möchte ich anrathen, den ersten, antimonhaltigen Schwefelniederschlag ganz so, wie oben beim Schwefelarsen, der Reduction mit kleesaurem Kali zu unterwerfen; zeigt sich derselbe arsenhaltig, so kann natürlich die zweite Behandlung mit Schwefelwasserstoff unterbleiben. Das Antimon wird, gleich dem Schwefelarsen, aus seiner Schwefelverbindung metallisch ausgeschieden, verflüchtigt sich aber nicht in der Hitze, welche man der Probe aussetzt, gibt daher keinen Metallanflug und, wenn diess auch wäre, niemals den das Arsen charakterisirenden Knoblauchgeruch. Das erhaltene Schwefelantimon ist aber die höchste Schwefelungsstufe = SbS_5, und, da diese schon in nicht sehr hoher Temperatur (wobei das oxalsaure

Kali noch nicht einwirken kann) 2 M.-G. S abgiebt, so erhält man beim Erhitzen eines Gemenges von höchstem Schwefelantimon selbst mit überschüssigem oxalsaurem Kali immer erst ein Sublimat von Schwefel. Das Auftreten des etwa vorhandenen Arsens wird dadurch nicht im Mindesten gestört, denn nachdem längst jener Schwefel entwichen ist, folgt erst das Metall nach.

Kalium sulphuratum.

(*Hepar sulphuris kalinum. Schwefelkalium, Kalischwefelleber.*)

Formel: $2\ KS_3 + (KO + S_2O_2)$.

Bereitung. a) *Des reinen.* Nach den Vorschriften der meisten Pharmakopöen ist die Schwefelleber wesentlich das dritte Schwefelkalium $= KS_3$, worauf sich daher auch die im Folgenden angegebenen Mengenverhältnisse gründen. — In einen enghalsigen gläsernen Kolben, welcher von den darin zu behandelnden Materialien nur zu $^1/_3$ angefüllt wird, schütte man ein inniges Gemenge von 5 Theilen reinem kohlensaurem Kali und 3 Theilen gewaschenem Schwefel, stelle den Kolben auf eine dünne Lage Sand, umschütte ihn bis zur Hälfte seiner Höhe mit Sand, und erhitze ihn durch Kohlenfeuer, anfangs gelinde, wenn aber das Gemenge zu schmelzen beginnt, stärker und so lange, bis das Ganze eine leberbraune, vollkommen flüssige, dickliche Masse darstellt und sich nicht mehr aufblähet. Um sicher zu erfahren, ob die gegenseitige Reaction beendigt ist, nehme man mit einem Glasstabe eine Probe heraus und schüttle sie mit Wasser; löst sie sich vollständig, ohne ein gelbes Pulver abzusetzen, auf, so ist alles kohlensaure Kali zersetzt, gegentheils müsste das Schmelzen noch fortgesetzt werden. Hierauf entferne man den Kolben vom Feuer, verschliesse ihn mit einem Korkstöpsel oder mit Blase, zerschlage ihn nach vollständigem Erkalten, stosse den Inhalt schnell zu einem gröblichen Pulver und bewahre dasselbe in einem gut verschlossenen Gefässe auf. Die Ausbeute beträgt etwas über 6 Theile.

b) *Des gewöhnlichen* (Kali sulphuratum pro balneis). 2 Theile kohlensaures Kali aus der Potasche (oder wenn die Pharmakopöe es erlaubt, rohe Potasche) vermenge man mit 1 Theil gestossenem Schwefel in einem starken

gusseisernen Kessel, welcher von beiden nur zu $^1/_3$ angefüllt wird, setze den Kessel einem lebhaften Flammenfeuer aus, verschliesse ihn, wenn das Gemenge anfängt zu schmelzen, locker mit einem Deckel, arbeite dasselbe von Zeit zu Zeit mit einem eisernen Spatel durcheinander, erhitze so lange, bis alles in vollständigen Fluss gekommen ist und kein Aufblähen mehr stattfindet, untersuche eine Probe, wie oben angegeben, durch Schütteln mit Wasser, und giesse, wenn dabei kein gelbes Pulver mehr ausgeschieden wird, die flüssige Masse schnell in einen andern, zuvor mit Oel ausgestrichenen kalten eisernen Kessel, welcher sogleich gut bedeckt wird. Nachdem die Masse soweit erkaltet ist, dass sie spröde geworden, stosse man sie schnell gröblich und bewahre sie in einem gut verschlossenen Gefässe auf. Man bekommt, wenn das kohlensaure Kali oder die Potasche nicht feucht waren, $2^1/_3$ Theile Schwefelleber.

Die Bereitung der Schwefelleber durch Schmelzen *im Grossen*, wo man nicht wohl anders als in offnen Gefässen operiren kann, erfordert einige Vorsicht und ist in so fern lästig, als die Masse, sobald sie in Fluss gekommen, sich an den Seiten gern entzündet und die dadurch sich entwickelnde schweflige Säure beim Ausleeren des Kessels dem Arbeiter sehr gefährlich werden kann. Auch nutzen sich dabei die eisernen Gefässe, wenn sie nicht sehr dick sind, bald ab; irdene Geschirre sind aber, wegen ihrer Zerbrechlichkeit, noch weniger zulässig. Diese Uebelstände lassen sich, wie ich gefunden, vollständig beseitigen, wenn die Operation auf sogenanntem nassem Wege geschieht. Zu diesem Zwecke übergiesse man in einem gusseisernen Kessel 2 Theile kohlensaures und 1 Theil Schwefel mit 2 Theilen Wasser, erhitze zum Kochen und unterhalte dasselbe unter fortwährendem Umrühren so lange, bis kein Aufblähen mehr stattfindet. Wenn eine jetzt herausgenommene Probe sich, ohne Schwefel abzuscheiden, in Wasser auflöst, setze man das Erhitzen noch so lange fort, bis die Masse nicht bloss beim Erkalten brüchig erscheint, sondern auch im Kessel ziemlich dünnflüssig wird, nehme den Kessel vom Feuer und stelle ihn im Winter zwischen Schnee, oder schöpfe den Inhalt in ein anderes mit Oel ausgestrichenes Gefäss, stosse die bis zum Sprödewerden erkaltete Leber u. s. w. Sollte beim Auflösen der Probe in Wasser noch Schwefel niederfallen, so müsste die Masse wieder mit $^1/_2$ Theil Wasser übergossen und abermals gekocht werden. — Diese Me-

thode hat das einzige Unangenehme, dass sie etwas mehr Zeit in Anspruch nimmt, doch kann man sich diesen Verlust in Betracht der dadurch zu erreichenden Vortheile leicht gefallen lassen.

Wird, statt des dritten, das siebente (höchste) Schwefelkalium = KS_5 verlangt, so nehme man auf 5 Theile reines kohlensaures Kali $4\frac{1}{2}$ Theile Schwefel, oder auf 2 Th. Potasche $1\frac{1}{2}$ Theile Schwefel, und verfahre übrigens wie oben.

Vorgang. Wenn kohlensaures Kali mit Schwefel in demjenigen Verhältniss erhitzt wird, dass das dritte Schwefelkalium entstehen soll, so geben 2 M.-G. Kali ihren Sauerstoff an 2 M.-G. Schwefel ab, die dadurch gebildete unterschweflige Säure vereinigt sich mit 1 M.-G. Kali zu unterschwefligsaurem Kali, die beiden M.-G. Kalium bilden mit 6 M.-G. Schwefel dreifach Schwefelkalium, und die Kohlensäure entweicht unter Brausen.

3 M.-G. $KO + CO_2$ und 8 M.-G. S bilden:

2 M.-G. KS_3, 1 M.-G. $KO + S_2O_2$ und 3 M.-G. CO_2.

2595 Theile vollkommen reines kohlensaures Kali erfordern also 1600 Theile Schwefel; bei Anwendung der Potasche muss, wegen ihrer fremden Beimischungen, die Menge des Schwefels wenigstens um $\frac{1}{5}$ verringert werden.

Ist das Mengenverhältniss der Art, um das höchste Schwefelkalium zu erzeugen, so treten an die beiden M.-G. Kalium 10 M.-G. Schwefel:

3 M.-G. $KO + CO_2$ und 12 M.-G. S bilden:

2 M.-G. KS_5, 1 M.-G. $KO + S_2O_2$ und 3 M.-G. CO_2.

Oder: 2595 Theile reines kohlensaures Kali erfordern 2400 Theile Schwefel. Wegen des durch die Entbindung der Kohlensäure stattfindenden Aufblähens der Masse müssen geräumige Gefässe genommen werden; im Kleinen sind gläserne Kolben, im Grossen gusseiserne Kessel am zweckmässigsten. Sobald die Masse ruhig fliesst, unterlasse man nicht, bevor man sie vom Feuer entfernt, sich durch die angegebene Probe Gewissheit zu verschaffen, ob aller Schwefel bereits gebunden ist.

Geschieht die Schmelzung mit der Vorsicht, dass der Schwefel nicht in Brand geräth, z. B. in einem Kolben, so bildet sich keine oder nur eine geringe Spur Schwefelsäure; wenn sich aber die Masse, wie es in offnen weiten Gefässen kaum zu vermeiden ist, zum Theil entzündet, so verwandelt sich das unterschwefligsaure Kali durch Aufnahme von Sauerstoff zum Theil oder ganz

in schwefelsaures Kali und der überschüssige Schwefel entweicht als schweflige Säure.

1 M.-G. $KO + S_2O_2$ und 3 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $KO + SO_3$ und 1 M.-G. SO_2.

Möglicherweise kann sich auch schwefligsaures Kali bilden, kurz es können, je nach der Dauer des Brennens, veränderliche Mengen unterschwefligsauren, schwefligsauren und schwefelsauren Kali's in dem Präparate vorhanden seyn. Dieselbe Umwandlung in schwefligsaures und schwefelsaures Salz erleidet, wie das unterschwefligsaure Kali, auch das Schwefelkalium durch das Brennen. Hieraus ergiebt sich, dass Schwefelleber, welche mit reinen Materialien bereitet und stark Schwefelsäure-haltig ist, eigentlich ein fehlerhaftes Präparat genannt werden muss; man pflegt aber diesen Fehler nicht in Anschlag zu bringen, weil er bei Befolgung des gewöhnlichen Verfahrens (Schmelzung in offnen Gefässen) kaum zu beseitigen steht. Zu diesem neugebildeten schwefelsauren Kali kommt dann noch bei der zu Bädern bestimmten (gewöhnlichen) Schwefelleber das schon in der rohen oder gereinigten Potasche vorhandene Sulphat.

Am vollständigsten wird die Bildung des schwefelsauren Kalis vermieden, wenn man sich zur Darstellung der Schwefelleber des (oben empfohlenen) nassen Weges bedient. Arbeitet man im Kleinen, so ist derselbe weniger vortheilhaft, weil die Zeitdauer des Kochens mit der vorgeschriebenen Menge Wasser zu kurz ist, um die Reaction zu vollenden, man also sich genöthigt sieht, ein-, zwei-, auch dreimal wieder mit Wasser zu verdünnen und zu kochen. Im Grossen dagegen tritt sein Werth entschiedener hervor, denn, um ein dem kohlensauren Kali gleiches Gewicht Wasser zu verdunsten, bedarf es alsdann eines verhältnissmässig längern, zur Auflösung des Schwefels aber hinreichenden Zeitraums. Wenn man, nachdem die schon mehrmals erwähnte Probe angestellt und genügend ausgefallen ist, die Masse bloss noch so weit verdunstet, bis sie sich in der Kälte brüchig zeigt, so bekommt man eine Leber, welche ohngefähr $^1/_7$ ihres Gewichts Wasser enthält. Um dieses Wasser zu entfernen, muss daher das Erhitzen weiter und zwar so lange fortgesetzt werden, bis die Masse ihre steife Consistenz verloren hat, d. h. bis sie anfängt, in wirklichen Fluss überzugehen.

Prüfung. Die Schwefelleber ist eine gelbe, einen Stich in's Grüne zeigende, harte, spröde Masse, im vollkommen trocknen

Zustande fast gänzlich geruchlos, und von bitterm, stark alkalischem und hepatischem Geschmack. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und zerfliesst, wird aber dabei zersetzt, Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefel scheidet sich aus. Wegen dieses Verhaltens riecht alle Schwefelleber, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt, wie faule Eier. Der Schwefelwasserstoff entsteht dadurch, dass Wasser zersetzt wird, der Wasserstoff tritt an einen Theil Schwefel, während der grössere Theil des Schwefels sich als solcher ausscheidet (d. h. mit einer Spur Schwefelwasserstoff verbunden in der Form von Schwefelmilch, daher nicht gelb, sondern gelblich weiss); zugleich oxydirt sich das Kalium durch den Sauerstoff des Wassers, und mit dem neugebildeten Kali vereinigt sich die Kohlensäure der Luft.

1 M.-G. KS_3, 1 M.-G. HO und 1 M.-G. CO_2 bilden:
1 M.-G. $KO + CO_2$, 1 M.-G. HS und 2 M.-G. S.

Gleichzeitig wirkt aber auf einen andern Theil des Schwefelkaliums der freie Sauerstoff der Luft, wodurch, neben freiem Schwefel (dieser gelb und krystallinisch), unterschwefligsaures Kali entsteht.

1 M.-G. KS_3 und 3 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $KO + S_2O_2$ und 1 M.-G. S.

Die vollständig zerflossene und nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechende Schwefelleber besteht also aus kohlensaurem Kali, unterschwefligsaurem Kali (dem neuerzeugten und dem schon von der Bereitung her vorhandenen) und freiem Schwefel. Die relativen Mengen der durch den Einfluss der Luft gebildeten Salze (kohlensaures und unterschwefligsaures Kali) sind aber nicht constant; je reicher die Verbindung an Schwefel ist, um so weniger kohlensaures und um so mehr unterschwefligsaures Kali erzeugt sich, und umgekehrt. So z. B. geht vom dritten Schwefelkalium $= KS_3$ fast alles in kohlensaures, vom siebenten Schwefelkalium $= KS_5$ dagegen das Meiste in unterschwefligsaures Kali über; die Entwicklung von Schwefelwasserstoff muss mithin im ersten Fall weit beträchtlicher seyn, als im zweiten. Diess Verhalten der Schwefelleber an der Luft erklärt, warum das Präparat in nicht sorgfältig verschlossenen oder häufig geöffneten Gefässen nach und nach ein weissliches Ansehen (von freigelegtem Schwefel) annimmt. — In der Hitze nimmt das Präparat eine leberbraune Farbe an (daher der Name Schwefelleber) und schmilzt, in höherer Temperatur verflüchtigt sich

Schwefel; geschieht die Erhitzung bei Zutritt der Luft, so verbrennt derselbe zu schwefliger Säure, und endlich verwandelt sich der Rückstand vollständig in schwefelsaures Kali. Vom Wasser wird die Schwefelleber mit der grössten Leichtigkeit aufgenommen; enthält sie viel schwefelsaures Kali, so bedarf sie etwas mehr; ein weisser, durch viel Wasser nicht verschwindender Absatz deutet auf Kieselerde oder Thonerde (aus der Potasche), ein grauer oder schwarzer auf Eisen (Schwefeleisen), ein gelber auf freien Schwefel. Weingeist von 80% löst das reine Schwefelkalium der Schwefelleber leicht auf, und lässt das unterschwefligsaure, schwefligsaure und schwefelsaure Kali zurück; ausserdem bleiben Chlorkalium (grösstentheils), kohlensaures Kali und die übrigen Verunreinigungen im Rückstande. Die wässerige und geistige Lösung reagirt stark alkalisch. Kohlensaures Kali, welches bei einem unrichtigen Verhältniss der Materialien (was namentlich bei Anwendung der rohen, in ihrem Gehalte an kohlensaurem Kali so ungleich vorkommenden, Potasche leicht der Fall seyn kann) schon von der Bereitung herrührt, in einer alten, der Luft oft ausgesetzten Schwefelleber aber stets zugegen ist — entdeckt man sicher durch Vermischen der wässrigen Lösung mit Kalkwasser an der entstehenden Trübung. Wenn die Schwefelleber beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure zwar braust, aber keinen Schwefelwasserstoff ausstösst, so enthält sie kein Schwefelkalium mehr und muss verworfen werden.

Lacca e rad. Rubiae tinctorum.

(Krapplack.)

Bereitung. Eine beliebige Menge gröblichgestossener Färberröthewurzel (Krapp) rühre man in einem irdenen Hafen mit der zwölffachen Menge kalten Wassers an, macerire unter öfterm Umrühren 1 Tag lang, lasse absetzen, giesse die überstehende Flüssigkeit weg, gebe auf den Rückstand frisches Wasser, dekantire, und wiederhole diese Behandlung so oft, bis das Waschwasser keine Färbung mehr annimmt. Hierauf setze man zu dem Brei wiederum so viel Wasser, dass dasselbe das Zwölffache des angewandten Krapps beträgt, und ein dem letztern gleiches Gewicht Alaun, digerire 12 Stun-

den hindurch im Wasserbade (zu welchem Behufe der irdene Hafen in einen mit Wasser gefüllten kupfernen Kessel gehängt wird), presse aus, digerire den Rückstand abermals mit derselben Quantität Alaun und Wasser, presse aus und filtrire sämmtliche Flüssigkeiten. Nun löse man die Hälfte vom Gewichte des Krapps gereinigtes kohlensaures Kali in Wasser auf, setze diese Auflösung nach und nach dem Filtrate unter Umrühren hinzu, reinige den dadurch erzeugten Niederschlag von der anhängenden Salzlauge durch Absetzenlassen, Dekantiren u. s. w., bringe ihn endlich auf einen leinenen Spitzbeutel, presse aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Sein Gewicht wird ohngefähr halb so viel betragen, als der Krapp wog.

Vorgang. Der Krapp enthält zwei Farbstoffe, einen rothen und einen gelben; der letztere ist in Wasser leicht löslich und werthlos, wird daher, nebst andern extraktiven Materien, durch kalte Behandlung mit Wasser entfernt. Alaun löst den rothen Farbestoff zu einer schönen rothen Flüssigkeit auf; die Einwirkung des Alauns muss durch Wärme unterstützt, darf aber nicht bis zum Kochen der Masse gesteigert werden, weil sonst der Lack ein schmutziges und blassrothes Ansehen erhält. Kohlensaures Kali schlägt die Thonerde des Alauns, verbunden mit dem Farbstoff, in schön rosarothen Flocken nieder. Die vorgeschriebene Menge Kali reicht zwar nicht aus, um die Thonerde völlig zu präcipitiren; man darf aber nicht mehr davon zusetzen, denn was durch eine vermehrte Menge Kali niederfällt, enthält verhältnissmässig mehr Thonerde als Farbstoff, sieht also blasser aus als der erste Niederschlag, und würde mithin die Güte des Lackes sehr beeinträchtigen.

Um das in den salzigen Waschwässern enthaltene schwefelsaure Kali zu gewinnen, präcipitire man sie vollständig mit kohlensaurem Kali, filtrire von der Thonerde ab und dampfe zur Krystallisation ein.

Prüfung. Der auf die angegebene Weise dargestellte Krapplack ist ein schönes lebhaft rosarothes, geruch- und geschmackloses Pulver. An der Luft, im zerstreueten und direkten Sonnenlichte erleidet er keine Veränderung. In der Hitze schwärzt er sich, entbindet Wasser und brenzliche Produkte und hinterlässt reine Thonerde. Er darf an Wasser nichts Lösliches abgeben, und von Schwefelammonium nicht grau oder schwarz

werden; im erstern Falle ist er nicht gut ausgewaschen, im zweiten enthält er Metalle (Eisen, Kupfer).

Lithium chloratum.

(Lithium muriaticum. Chlorlithium, salzsaures Lithion.)

Formel: LiCl.

Bereitung. a) Aus dem Triphylin. In einem gläsernen Kolben, welcher gegen 20 Theile Wasser fassen kann, bringe man 6 Th. Salzsäure von 1,130 spec. Gew. und 1 Th. Salpetersäure von 1,2, setze unter beständigem Umschütteln nach und nach 3 Theile feingepulverten Triphylin hinzu, digerire im Sandbade so lange, bis die anfänglich bräunliche Farbe der Flüssigkeit in eine hellgelbe übergegangen ist, filtrire, wasche den unlöslichen Rückstand gut aus, und verdunste die Flüssigkeit in einer Porcellanschale unter beständigem Umrühren mit einem Porcellanspatel zur staubigen Trockne. Wegen der dabei entweichenden sauren Dämpfe muss das Abdampfen unter einem gut ziehenden Schornsteine oder im Freien vorgenommen werden. Die eingetrocknete Salzmasse zerreibe man im Porcellanmörser, bringe sie wieder in die Schale zurück, übergiesse sie mit reinem Wasser, koche $^1/_2$ Stunde lang, filtrire und wasche den weissen Filterinhalt gut aus. Die Filtrate verdunste man in einer kleinern Porcellanschale zur Trockne, erhitze die Masse bis nahe zum Glühen und erhalte sie in dieser Temperatur so lange, bis keine Spur von Dampf mehr entweicht. Den nunmehrigen braunen Inhalt der Schale lauge man mit reinem Wasser vollständig aus, die gewonnene Salzlauge versetze man mit Kalkhydrat im Ueberschuss, koche $^1/_2$ Stunde lang, filtrire, fälle das Filtrat durch kohlensaures Ammoniak unter Zusatz von Aetzammoniak, filtrire, verdampfe die klare Flüssigkeit zur Trockne und glühe das Salz in einem Platintiegel. Die geglühte Masse löse man nochmals in reinem Wasser auf, filtrire, verdunste das Filtrat zur Trockne, gebe das Salz noch warm in ein Glas und verschliesse dasselbe sorgfältig. Die Ausbeute beträgt von 56 Theilen Triphylin 10 — 12 Theile.

Das so erhaltene Chlorlithium enthält jetzt noch kleine Mengen von Chlornatrium, auch Spuren von Chlorkalium, welche in-

dessen seinen meisten Anwendungen, so auch der Darstellung des kohlensauren Lithions nicht schaden. Soll es aber chemisch rein seyn, so schüttle man es in einer verschlossenen Flasche mit seinem vierfachen Gewichte einer Mischung von gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aether, ziehe von der klaren Lösung den Aetherweingeist durch Destillation wieder ab, verdunste den Inhalt der Retorte in einer Porcellanschale zur Trockne und verschliesse das Salz sogleich in ein Glas.

b) Aus dem schwefelsauren Lithion. 8 Theile krystallisirtes schwefelsaures Lithion löse man in 80 Theilen destillirten Wassers, andererseits 15 Theile krystallisirtes Chlorbaryum in 80 Theilen Wasser, giesse den grössten Theil der letztern Lösung auf einmal zu der erstern, und dann noch so lange davon in kleinen Portionen zu dieser, bis keine Trübung mehr erfolgt. Der Zusatz der Chlorbaryumlösung muss zuletzt sehr vorsichtig geschehen, damit weder ein Ueberschuss davon hinzukommt, noch ein Antheil schwefelsaures Lithion unzersetzt bleibt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, filtrire man, wasche mit destillirtem Wasser nach, verdunste die Filtrate zur Trockne und hebe das Salz in einem verschlossenen Glase auf. Man erhält etwas über 5 Theile Ausbeute.

Vorgang. a) Der Triphylin von Bodenmais ist ein basisch phosphorsaures Tripelsalz von Eisenoxydul-Oxyd, Manganoxydul und Lithion, enthält aber stets noch geringe Mengen anderer Substanzen wie Magnesia, Kalk, Natron, Kali, Kieselerde; die Kieselerde beträgt zuweilen über 20 Proc. Ich fand ihn, abgesehen von der eingemengten Kieselerde, in 100 zusammengesetzt aus: 41,092 Phosphorsäure, 3,310 Eisenoxyd, 35,616 Eisenoxydul, 11,404 Manganoxydul, 0,488 Magnesia, Spur Kalk, 5,470 Lithion, 0,877 Natron, 0,078 Kali, 1,034 Wasser. Diese Zusammensetzung führt zu der allgemeinen Formel

$$3RO + PO_5,\ 3(3RO + PO_5),$$

worin das erste RO das Lithion incl. der übrigen leichten Metalloxyde, und das zweite RO das Eisen- und Manganoxydul vorstellt. Ein kleiner Theil des Eisens befindet sich jedoch in dem Minerale als Oxydsalz $= 3Fe_2O_3 + 2PO_5$, welches offenbar durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das Oxydulsalz entstanden ist.

$$2(3FeO + PO_5) + 3O = 3Fe_2O_3 + 2PO_5.$$

Der Triphylin löst sich, bis auf die eingemengte Kieselerde,

in Salzsäure vollkommen auf, für unsern Zweck muss aber noch Salpetersäure hinzugesetzt werden, damit alles Eisen in Oxyd (oder vielmehr in Oxyd und Chlorid) übergehe, weil nur das phosphorsaure Eisen**oxyd** vollständig unlöslich im Wasser ist. Dass sich beim Vermischen von Salzsäure und Salpetersäure: Chlor, Stickoxyd und Wasser bilden, ist bereits bei mehrern der vorhergehenden Präparate (s. unter andern Acid. molybdaen.) erwähnt worden. Die obige Mischung, 6 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure, enthält aber einen bedeutenden Ueberschuss von Salzsäure. Kommt nun das feingepulverte Mineral in diese Mischung, so löst es sich zunächst in der **freien** Salzsäure auf; es darf nicht auf einmal hineingeschüttet werden, weil sich sonst, durch plötzliches Einsaugen der Flüssigkeit, harte Klumpen bilden, die sich fest an das Glas legen, nachher nur schwierig wieder zergehen und leicht ein Springen des Kolbens veranlassen. Bei fortgesetzter Digestion geht die bräunliche Farbe der Flüssigkeit unter Entwicklung brauner Dämpfe von Untersalpetersäure in's Gelbe über, indem das durch die Wirkung der Salpetersäure auf einen Theil Salzsäure gebildete Chlor das Wasser zerlegt, dessen Wasserstoff mit dem Chlor wiederum Salzsäure erzeugt, und dessen Sauerstoff das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt. Das Oxyd, eine Base von höherer Sättigungscapacität als das Oxydul, ist nun im Stande, nicht allein die Phosphorsäure des Oxyduls, sondern auch die des Lithions und Mangans zu binden, wodurch resp. Chlorlithium und Chlormangan entstehen. Die höhere Oxydation des Eisens lässt sich auch, da dasselbe hier an Phosphorsäure gebunden bleibt, so erklären, dass die Salpetersäure einen Theil ihres Sauerstoffs direkt an das Eisenoxydul überträgt. Oder aber: das freie Chlor entzieht dem Eisenoxydul Eisen, das eines Theils Eisen beraubte Oxydul wird Oxyd, das entzogene Eisen wird Chlorid, und letzteres zersetzt sich mit dem phosphorsauren Lithion und dem phosphorsaurem Manganoxydul, wodurch Chlorlithion, Chlormangan und abermals phosphorsaures Eisenoxyd entstehen.

1 M.-G. $3\,LiO + PO_5$ und 1 M.-G. Fe_2Cl_3 bilden:
3 M.-G. $LiCl$ und 1 M.-G. $Fe_2O_3 + PO_5$
Ferner: 1 M.-G. $3\,MnO + PO_5$ und 1 M.-G. Fe_2Cl_3 bilden:
3 M.-G. $MnCl$ und 1 M.-G. $Fe_2O_3 + PO_5$.

Die Auflösung enthält also, wenn alles Eisen in Oxyd verwandelt ist, wesentlich Chlorlithium, Chlormangan und basischphosphorsaures Eisenoxyd. Beim Abdampfen derselben schlägt

sich in dem Maasse, als die freie Salzsäure entweicht, das basischphosphorsaure Eisenoxyd als schweres weisses Pulver nieder, aber bei Verarbeitung grösserer Mengen gelingt es nicht leicht, diese Abscheidung sogleich vollständig zu erzielen. Desshalb wird die eingetrocknete Masse mit Wasser ausgelaugt, die Salzlauge eingedampft und der Abdampfrückstand abermals erhitzt, diessmal aber bis fast zum Glühen. Der nunmehrige braunrothe Rückstand giebt an Wasser kein Eisen mehr ab, sondern nur die Chloride von Lithium, Mangan, Magnesium und Calcium. Durch Behandeln dieser Lösung mit Aetzkalk wird das Mangan, die Magnesia und die allenfalls noch in Lösung gewesene Phosphorsäure, durch nachheriges Fällen mit kohlensaurem Ammoniak der Kalk, und durch Eindampfen des Filtrats und Glühen der Salzmasse der Salmiak entfernt.

Dem Chlorlithium hängt jetzt noch eine kleine Menge Chlornatrium und Chlorkalium an, welche man durch Schütteln mit Aetherweingeist, worin die beiden letztgenannten Salze unlöslich sind, beseitigt.

b) Schwefelsaures Lithion und Chlorbaryum zerlegen sich gegenseitig in wässriger Lösung vollständig in schwefelsauren Baryt und Chlorlithium.

1 M.-G. $LiO + SO_3 + HO$ und 1 M.-G. $BaCl + 2\,HO$ bilden:
1 M.-G. $LiCl$, 1 M.-G. $BaO + SO_3$ und 3 M.-G. HO.

Auf 795 Theile kryst. schwefels. Lithium kommen also 1524 kryst. Chlorbaryum.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise dargestellte Chlorlithium ist ein weisses krystallinisches Pulver, ohne Geruch, von erwärmend salzigem, dem Kochsalze ähnlichem Geschmacke. An der Luft zieht es mit grösster Begierde Wasser an und zerfliesst. In der Glühhitze schmilzt es, ohne sich sonst zu verändern. Wasser und Weingeist lösen es leicht auf; die Lösungen reagiren neutral, und die geistige brennt mit carminrother Farbe. Wird die wässrige Solution durch oxalsaures Ammoniak getrübt, so ist Kalk, und wird die vom Kalke getrennte Flüssigkeit durch phosphorsaures Ammoniak sogleich oder nach einigem Stehen trübe, so ist Magnesia vorhanden. Bewirkt eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, nach Zusatz von Ammoniak, einen Niederschlag, so deutet diess auf die Gegenwart von Phosphorsäure. In jedem dieser Fälle, nämlich, wenn durch phosphorsaures Ammoniak oder

wenn durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia eine Trübung entsteht, besteht dieselbe aus phosphorsaurer Ammoniakmagnesia (s. Ammon. chloratum). Ammoniak allein schlägt etwa vorhandenes Eisen in bräunlichen Flocken nieder, welche, wenn sie aus *phosphorsaurem* Eisenoxyde bestehen, ein helleres Ansehen haben als von reinem Eisenoxyde; die Flocken charakterisiren sich beim Uebergiessen mit Schwefelammonium durch die augenblickliche Schwärzung als eisenhaltig. Schüttelt man den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag (im Falle er nicht weiss, also eisenhaltig seyn sollte) mit Aetzkalilauge, filtrirt, und setzt dem Filtrate Salmiak hinzu, so entsteht bei Gegenwart von Thonerde eine Trübung (s. Calcium chloratum). Schwefelsäure giebt sich durch Chlorbaryum zu erkennen. Wird das Chlorlithium von absolutem Alkohol nicht vollständig aufgenommen, so kann Chlornatrium zugegen seyn; um diess sicher zu erfahren, wasche man den nicht gelösten Antheil mit absolutem Alkohol aus, trockne ihn und erhitze ihn an einem Platindraht vor dem Löthrohre. Enthält er Natron, so färbt sich die äussere Löthrohrflamme stark gelb. Giebt der beim Behandeln des Chlorlithiums mit absolutem Weingeist gebliebene Rückstand, in wenig Wasser gelöst, durch Schütteln mit einer Auflösung von Weinsteinsäure einen krystallinischen Niederschlag, so ist Kali vorhanden. Sollte dem Chlorlithium noch Salmiak anhängen, so würde auf Zusatz von Aetzkali der Geruch nach Ammoniak bemerkbar werden, oder, das Chlorlithium würde, in einem Kolben erhitzt, ein krystallinisches Sublimat liefern.

Lithium oxydatum carbonicum.

(Kohlensaures Lithion.)

Formel: $LiO + CO_2$.

Bereitung. 1 Theil zerriebenes kohlensaures Ammoniak löse man in einem 10 Theile Wasser fassenden gläsernen Cylinder in 5 Th. heissen (etwa 50 — 60° C. haltenden) Wassers, und setze unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe 1 Theil trocknes Chlorlithium nach und nach in kleinen Portionen hinzu. Sobald sich der entstandene Niederschlag gesetzt

hat, giesse man die überstehende Flüssigkeit ab, bringe den rückständigen Brei auf ein Filtrum, wasche mit Weingeist von 60% so lange aus, bis das Ablaufende durch salpetersaures Silber keine Trübung mehr erleidet, und trockne den Niederschlag in gelinder Wärme. Er wird etwa $^1/_3$ oder etwas mehr vom Gewichte des angewandten Chlorlithiums betragen.

Die weingeistige Flüssigkeit wird destillirt, um den Weingeist wieder zu gewinnen, der Rückstand zu der zuerst abgeschiedenen Salzlauge gefügt, alles zur Trockne verdunstet, im Platintiegel geglüht, und die geglühte Masse als Chlorlithium aufgehoben.

Vorgang. Kohlensaures Ammoniak und Chlorlithium zerlegen sich gegenseitig, und bilden kohlensaures Lithion, Chlorammonium und freie Kohlensäure.

1 M.-G. 2 $NH_4O + 3\ CO_2$ und 2 M.-G. LiCl bilden:
2 M.-G. $LiO + CO_2$, 1 M.-G. $NH_4 + Cl$ und 1 M.-G. CO_2.

1475 Theile anderthalbkohlensaures Ammoniak würden also 1048 Theile Chlorlithium erfordern; man bedarf aber eher eines Ueberschusses von letzterm, weil durch Hülfe der grossen Menge freiwerdender Kohlensäure (welche, wenn, wie gewöhnlich, das Ammoniaksalz doppeltkohlensaures enthält, noch beträchtlicher ist) selbst in der Wärme ein nicht unbeträchtlicher Theil des entstandenen kohlensauren Lithions als doppeltkohlensaures Lithion und noch mehr bei Ueberschuss des kohlensauren Ammoniaks, als leichtlösliches Doppelsalz von kohlensaurem Lithion und kohlensaurem Ammoniak aufgelöst bleibt. Operirt man in der Kälte, so entsteht gar kein Niederschlag, in welchem Verhältnisse man auch die Salze zusammenbringt; erwärmt man die gemischten Lösungen, so tritt eine, obwohl ganz unbedeutende, Trübung ein, und durch fortgesetztes Erhitzen entweicht alles Ammoniak als kohlensaures Salz und hinterlässt Chlorlithium. Um nun die überschüssige Kohlensäure gleich von vornherein so viel als möglich zu entfernen, muss das kohlensaure Ammoniak in heissem Wasser aufgelöst, und dieser Lösung, während sie noch heiss ist, das trockne Chlorlithium hinzugefügt werden. Wegen des dabei, durch das Entweichen der Kohlensäure, stattfindenden beträchtlichen Aufbrausens, darf das Chlorlithium nicht auf einmal eingetragen werden. Anfangs entsteht nur eine geringe Trübung, und erst beim Zusatz der letzten Hälfte Chlorlithium schlägt sich das kohlensaure Lithion in grösserer Menge nieder. Der Niederschlag muss, damit er sich nicht wieder durch die Einwirkung des entstandenen Salmiaks

zersetze, und Chlorlithium und kohlensaures Ammoniak bilde, so schnell als möglich von der überstehenden Salzlauge, worin Chlorlithium, Salmiak und kohlensaures Lithion, getrennt, und zur Entfernung der letzten Antheile Chlorlithium und Salmiak mit Weingeist gewaschen werden. Das jetzt dem kohlensauren Lithion etwa noch anhängende kohlensaure Ammoniak entweicht beim Trocknen.

Wird die dekantirte Salzlauge nebst dem Rückstande von der Destillation des Weingeistes zur Trockne verdunstet, so giebt das in ersterer vorhandene kohlensaure Lithion seine Säure und seinen Sauerstoff an einen äquivalenten Theil Salmiak, dieser sein Chlor an das Lithium, kohlensaures Ammoniak entweicht, und Chlorlithium nebst dem übrigen Salmiak bleibt im Rückstande, aus welchem endlich durch Glühen der letztere vertrieben wird. Was man also an kohlensaurem Lithion zu wenig bekommt, erhält man als Chlorlithium wieder, der Verlust an ersterm ist mithin nur relativ, und die vorstehende Methode zur Darstellung des kohlensauren Lithions verdient, auch abgesehen von den Kosten, immerhin den Vorzug vor derjenigen, schwefelsaures Lithion mit essigsaurem Baryt zu fällen und das essigsaure Lithion durch Glühen in kohlensaures zu verwandeln.

Prüfung. Das auf die beschriebene Weise bereitete kohlensaure Lithion stellt ein schneeweisses, äusserst lockeres, der Magnesia ähnliches, geruchloses Pulver dar, von mildem laugenhaftem Geschmack. An der Luft erleidet es keine Veränderung; in starker Glühhitze schmilzt es, ohne sich zu zersetzen. Von Wasser erfordert es 120 Theile zur vollständigen Auflösung; die Lösung reagirt stark alkalisch. Weingeist ist ohne Wirkung. Die wässrige Lösung darf nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure durch salpetersaures Silber keine Trübung erleiden, widrigenfalls sie eine Chlorverbindung enthalten würde. Die übrige Prüfung auf Verunreinigungen kann, nach vorheriger Sättigung mit Salzsäure oder Salpetersäure, gerade so ausgeführt werden, wie es beim vorigen Präparate angegeben ist. Eisenoxyd, Kalk, Magnesia bleiben (mit Phosphorsäure oder Kohlensäure verbunden) schon beim Schütteln des kohlensauren Lithions mit viel Wasser zurück.

Lithium oxydatum sulphuricum.

(Schwefelsaures Lithion.)

Formel: $LiO + SO_3 + HO$.

Bereitung. Aus dem Triphylin. In eine geräumige porcellanene Schale giesse man 6 Theile Wasser, setze unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel 8 Theile feingepulverten Triphylin, hierauf 2 Theile Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und endlich 2 Theile concentrirte Schwefelsäure hinzu, und dampfe im Sandbade unter fortwährendem Umrühren zur staubigen Trockne ab. Die trockne Masse übergiesse man mit 30 Theilen reinen Wassers, erhitze fast bis zum Sieden, filtrire und wasche den Rückstand so lange mit Wasser aus, als dieses noch einen Geschmack annimmt. Sämmtliche Flüssigkeiten mache man mit Ammoniak alkalisch, setze so lange Schwefelammonium hinzu, bis dadurch kein Niederschlag mehr entsteht (zu welchem Zweck $^1/_4$ Th. nöthig seyn wird), filtrire, präcipitire mit oxalsaurem Ammoniak, filtrire wiederum, dampfe das Filtrat zur Trockne ab und glühe das Salz zur Austreibung alles Flüchtigen im Platintiegel. Nach dem Erkalten löse man es in seiner dreifachen Menge Wasser, filtrire die Solution, wenn es nöthig seyn sollte, und dampfe sie bei ganz gelinder Wärme zur Krystallisation ab. Die Ausbeute an krystallisirtem Salz beträgt etwas über 1 — $1^1/_3$ Theil.

Vorgang. Die Zusammensetzung des Triphylins habe ich schon bei „Lith. chloratum" angegeben. Durch Behandeln mit Salpetersäure geht das vorhandene Eisenoxydul unter Entwicklung von Stickoxyd (NO_2), welches an der Luft zu braungelben Dämpfen von Untersalpetersäure (NO_4) wird, in Oxyd über; letzteres, eine Base von höherer Sättigungscapacität als das Oxydul, bemächtigt sich nun aller Phosphorsäure, während die hinzugesetzte Schwefelsäure die dadurch frei gewordenen Basen, Manganoxydul und Lithion, in schwefelsaure Salze verwandelt.

6 M.-G. FeO und 1 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. Fe_2O_3 und 1 M.-G. NO_2.

Ferner: 1 M.-G. MnO, 1 M.-G. LiO und 2 M.-G. SO_3 bilden:
1 M.-G. $MnO + SO_3$ und 1 M.-G. $LiO + SO_3$.

2700 Theile Eisenoxydul erfordern also 675 Theile wasserfreie oder 2500 Theile Salpetersäure von 1,20 (mit 27 Proc. Säure), ferner: 445 Theile Manganoxydul und 181 Theile Lithion

1226 Theile Schwefelsäurehydrat; folglich die in 100 Theilen Triphylin enthaltenen 35,616 Eisenoxydul: 34,00 Theile Salpetersäure von 1,20; 11,404 Theile Manganoxydul und 5,47 Theile Lithion: 15,67 + 18,63 = 34,30 Theile Schwefelsäurehydrat, — oder 8 Theile Triphylin: $2^2/_3$ Theile jener Salpetersäure und ebensoviel Schwefelsäurehydrat. Da aber das Mineral fast nie von Kieselerde frei ist, so kann, wie es auch oben geschehen, von den Säuren etwas weniger genommen werden. Etwa vorhandene Thonerde und Kalk verwandeln sich gleichfalls in schwefelsaure Salze. Beim Zusammenbringen des Triphylins mit den Säuren muss man genau auf die angegebene Weise verfahren, d. h. denselben zuerst mit Wasser anrühren und die Säuren nach und nach hinzufügen, weil sich sonst steinharte Klumpen bilden, die nur schwierig wieder zergehen. Das Abdampfen zur staubigen Trockne bezweckt die vollständige Oxydation des Eisens, Ueberführung desselben, in Verbindung mit der Phosphorsäure, in den unlöslichen Zustand, und die Entfernung der noch vorhandenen Salpetersäure. Reines Wasser entzieht der Masse das schwefelsaure Lithion und Manganoxydul, nebst etwas schwefelsaurem Kalk und Thonerde, auch mitunter Spuren von Kieselerde. Ammoniak und Schwefelammonium schlagen das Mangan als fleischfarbenes Schwefelmangan (das an der Luft durch Oxydation braun wird) nebst der Thonerde, oxalsaures Ammoniak den Kalk nieder. Durch Glühen des so gereinigten und zur Trockne abgedampften Salzes werden die anhängenden Ammoniaksalze verflüchtigt. Beim Auflösen des geglüheten Salzes bleibt gewöhnlich ein ganz geringer Rückstand von Kieselerde, welche durch das Glühen in den unlöslichen Zustand übergegangen ist. Krystallisiren lässt sich das Salz nicht durch Abkühlen der heiss gesättigten Solution, sondern nur durch Verdunsten, weil es von kaltem Wasser ebenso leicht aufgenommen wird wie von heissem.

Prüfung. Das schwefelsaure Lithion erhält man durch langsames Verdunsten in ansehnlichen farblosen rhombischen Tafeln, welche geruchlos sind und einen erwärmend salzigen, dem Glaubersalz ähnlichen Geschmack besitzen. An der Luft verändert es sich nicht; in der Hitze verliert es sein Wasser und schmilzt dann, ohne sich zu zersetzen. Zu seiner Auflösung bedarf es von kaltem Wasser $2^1/_3$ Theile; heisses löst nicht mehr, Weingeist nur eine sehr geringe Menge davon auf. Das geglühete (wasserfreie) Salz erfordert 2,88 Theile Wasser. Die Auflösungen rea-

giren neutral. Verunreinigungen mit Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Ammoniak, Phosphorsäure werden wie bei „Lithium chloratum" nachgewiesen. Um Kali oder Natron zu erkennen, präcipitire man vollständig mit essigsaurem Baryt, filtrire, dampfe zur Trockne ab, glühe das Salz, schüttle den Rückstand mit Wasser, filtrire, sättige das Filtrat mit Salzsäure, verdunste abermals zur Trockne, und schüttle die trockne Masse mit absolutem Weingeist. Löst sich alles auf, so war das Lithion rein; ein etwaiger Rückstand wird auf die bei „Lith. chlorat," angegebene Weise vor dem Löthrohre und mittelst Weinsteinsäure geprüft. Durch den essigsauren Baryt wird nämlich die Schwefelsäure gefällt und das Lithion in essigsaures verwandelt; durch das Glühen zersetzt sich das Salz und verwandelt sich in kohlensaures. Wasser zieht das kohlensaure Alkali aus und lässt Kohle nebst dem aus dem überschüssig zugesetzten essigsauren Baryt entstandenen kohlensauren Baryt zurück; Salzsäure verwandelt das kohlensaure Alkali in salzsaures u. s. w.

Magnesium oxydatum purum.

(Magnesia usta. Magnesiumoxyd, gebrannte Magnesia.)

Formel: MgO.

Bereitung. Eine beliebige Menge käuflicher kohlensaurer Magnesia gebe man etwas zerbröckelt (nicht fein zerrieben) in einen irdenen Schmelztiegel, so dass derselbe beinahe ganz damit angefüllt wird, stelle den Tiegel in einen gut ziehenden Windofen, bedecke ihn mit einem Ziegelstein und umgebe ihn mit Kohlen. Sobald der Tiegel glühet, rühre man mit einem blanken eisernen Spatel seinen Inhalt von Zeit zu Zeit vorsichtig um, und wenn auch dieser in vollem Glühen ist, nehme man eine Probe heraus und schütte sie nach dem Erkalten in verdünnte Schwefel- oder Salzsäure. Entsteht dabei ein Brausen oder Perlen, so muss das Glühen noch einige Zeit und zwar so lange fortgesetzt werden, bis eine Probe in der verdünnten Säure ruhig zu Boden fällt und in wenigen Minuten ohne die geringste Gasentwicklung verschwindet. Der Tiegel wird nun auf ein blankes eisernes oder kupfernes Blech ausgeleert und erforderlichen Falles noch weiter mit kohlensaurer Magnesia beschickt, das geglühte Pulver aber

noch vor dem völligen Erkalten in ein Glas gethan, welches man mit einem gut passenden Stöpsel versieht. 9 Theile kohlensaure Magnesia geben gegen 4 Theile gebrannte.

Vorgang. Die käufliche kohlensaure Magnesia ist ein basisches Salz, welches aus 5 M.-G. Magnesia, 4 M.-G. Kohlensäure und 5 M.-G. Wasser besteht, die man sich als eine Verbindung von 4 M.-G. neutralem kohlensaurem Magnesiahydrat und 1 M.-G. Magnesiahydrat denken kann. In der Glühhitze verliert sie die Kohlensäure und das Wasser und hinterlässt reine Magnesia.

1 M.-G. $4(MgO + CO_2 + HO) + (MgO + HO)$ giebt:
5 M.-G. MgO, 4 M.-G. CO_2 und 5 M.-G. HO.

2912 Theile kohlensaure Magnesia geben also 1250 Theile gebrannte. Die Austreibung der Kohlensäure (und des Wassers) gelingt am besten und schnellsten, wenn man die Verbindung in der Form, wie sie der Handel liefert, also in ganzen Stücken (die man, damit nicht zu viel leerer Raum im Tiegel bleibt, nur in etwas kleinere Stücke zerbricht) glüht. Die Probe, mit der man die Untersuchung auf Kohlensäure anstellen will, muss desshalb vor dem Eintragen in die Säure erkaltet seyn, weil sie, noch glühend in die Flüssigkeit gebracht, ein Zischen veranlassen würde, welches man leicht für ein von entwickelter Kohlensäure herrührendes Aufbrausen halten könnte. Auch muss die Probe in einen grossen Ueberschuss von Säure, nicht letztere auf die Probe, geschüttet werden, weil im erstern Falle etwa noch vorhandene Kohlensäure durch anfangs sich bildende doppeltkohlensaure Magnesia dem Auge des Beobachters sich leicht entzieht. Sobald die Verbindung ihre Kohlensäure (und ihr Wasser) verloren hat, setze man sie nicht länger der Glühhitze aus, denn sie verliert sonst ihre beliebte Lockerheit, und wird compakter (sintert gleichsam zusammen). Beobachtet man die angeführten Vorsichtsmaassregeln genau, so bekommt man in kurzer Zeit ein schönes Präparat.

Prüfung. Die gebrannte Magnesia bildet ein schneeweisses, unfühlbares, äusserst lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in gewöhnlicher Glühhitze keine Veränderung erleidet. An der Luft zieht sie bald Kohlensäure und Wasser an und verwandelt sich zum Theil wieder in basischkohlensaure Magnesia. Feuchtes Curcumapapier wird davon gebräunt. Wasser nimmt Spuren davon auf; erhitzt man die wässrige Lösung, so trübt sie sich, wird aber beim Erkalten wieder klar. Verdünnte Säuren lösen sie ruhig und leicht auf; entwickeln sich dabei Gasblasen, so ist

Kohlensäure vorhanden. Bleibt beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure ein Rückstand, der durch viel Wasser nicht, aber durch Erhitzen mit Aetzkalilauge verschwindet, so enthält die Magnesia Kieselerde; verschwindet er durch viel Wasser, so ist es Kalk, der durch die Schwefelsäure in Gyps verwandelt war. Sind Kieselerde und Kalk zugegen, so erkennt man den letztern am sichersten in der neutralen schwefelsauren Lösung an dem durch oxalsaures Ammoniak entstehenden Niederschlage. Entsteht in der schwefelsauren Lösung durch Ammoniak ein Niederschlag, der durch Salmiak nicht wieder vollständig verschwindet, so ist Thonerde vorhanden; die Magnesia wird nämlich (zum Theil) auch mit niedergeschlagen, aber vom Salmiak wieder aufgelöst (unter Entwicklung von Ammoniak in ein leicht lösliches Doppelsalz verwandelt). Eisen giebt sich in der neutralen schwefelsauren Auflösung durch Gerbesäure an der violetten oder blauschwarzen Trübung kund. Erleidet das mit dem Präparate geschüttelte reine Wasser auf Zusatz von salpetersaurem Baryt oder salpetersaurem Silber eine Trübung, so deutet diess auf Schwefelsäure oder Salzsäure, welche beide von schwefelsauren und salzsauren Salzen und diese von einer in Arbeit genommenen, nicht sorgfältig ausgewaschenen kohlensauren Magnesia herrühren.

Magnesium oxydatum citricum.

(Magnesia citrica. Citronensaure Magnesia.)

Formel: $3\ MgO + C_{12}H_5O_{11} + 11\ HO = 3\ MgO + \overline{Ci} + 11\ HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge Citronensäure löse man in der achtfachen Menge reinen Wassers auf, und setze der Solution so lang kohlensaure Magnesia hinzu, bis sie vollständig neutral reagirt; dieser Zeitpunkt wird eintreten, wenn auf 2 Theile krystallisirter Citronensäure fast $1\frac{1}{2}$ Th. Magnesia verbraucht sind. Hierauf filtrire man, verdunste das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne, zerreibe den Rückstand und hebe ihn in einem Glase auf. Sein Gewicht wird etwa um

die Hälfte mehr als die in Arbeit genommene Citronensäure betragen.

Vorgang. Die krystallisirte Citronensäure hat die Formel $C_{12}H_5O_{11}$ + 3 HO + 2 Aq., die kohlensaure Magnesia (*Magnesia alba*) die Formel 5 MgO + 4 CO_2 + 5 HO. Die Citronensäure sättigt 3 M.-G. Magnesia, der Vorgang entspricht also folgendem Schema:

5 M.-G. $C_{12}H_5O_{11}$ + 3 HO + 2 Aq. und 3 M.-G. 5 MgO + 4 CO_2 + 5 HO bilden:

5 M.-G. 3 MgO + $C_{12}H_5O_{11}$, 12 M.-G. CO_2 und 40 M.-G. HO.

13125 Theile krystallisirte Citronensäure erfordern mithin 8736 Theile Magnesia alba von der angegebenen Zusammensetzung. Beim Verdunsten der Salzlauge in gelinder Wärme unter beständigem Umrühren erhält man zunächst eine amorphe, durchscheinende, teigartige Masse, die viel Aehnlichkeit mit derjenigen hat, welche die Auflösung des Boraxweinsteins unter denselben Umständen liefert. Diese teigige Masse löst sich noch sehr leicht in Wasser; in der Kälte erstarrt sie zu einem dem Boraxweinstein ähnlichen spröden Glase, das gleichfalls noch leichtlöslich in Wasser ist und die leichtlösliche Modifikation des Salzes darstellt, aber leicht in eine schwerlösliche Modifikation übergeht und nur schwierig frei von der letztern zu bekommen ist. Stellt man die Schale, worin die Salzlösung bis zum Teige verdunstet ist, sogleich an einen kühlen Ort, so findet man sie zwar nach einigen Stunden fest und spröde geworden, aber meistens nur zum Theil glasig; während nämlich derjenige Theil der Masse, welcher an der Wand der Schale am höchsten hinaufreicht, glasig aussieht und leichtlöslich in Wasser ist, sind die tiefer liegenden Theile der Masse gewöhnlich durchaus trübe, porcellanartig und schwerlöslich in Wasser. Wird die glasige Masse wiederum einer gelinden Wärme ausgesetzt, so geht sie unter Wasserverlust bald gänzlich in die porcellanartige über; daher besteht das in der Wärme zur Trockne gebrachte Präparat nur aus der letztern, d. h. der schwerlöslichen Modifikation.

Prüfung. Die glasige (amorphe oder leichtlösliche) citronensaure Magnesia schmeckt höchst milde salzig, zuletzt sehr schwach süsslich; sie löst sich sehr leicht in Wasser und diese Auflösung reagirt neutral. — Die porcellanartige (krystallinische oder schwerlösliche) citronensaure Magnesia bildet zerrieben ein lockeres schneeweisses, luftbeständiges Pulver, schmeckt an-

fangs erdig, dann höchst milde salzig, zuletzt sehr schwach süsslich, löst sich erst in 75 Theilen kaltem und in 28 Theilen heissem Wasser. Die einmal entstandenen Lösungen können aber sehr weit abgedampft werden ohne sich zu trüben, enthalten folglich wiederum die leichtlösliche Modifikation. Die schwerlösliche Modifikation hat die im Eingange dieses Artikels angegebene Zusammensetzung. Bei 100° verliert sie 8,16 oder 3 M.-G. Wasser, bis 140° nichts mehr, und in noch höherer Temperatur verkohlt sie ruhig, ohne zu schmelzen oder sich aufzublähen. Eine nicht zu verdünnte Auflösung von Citronensäure löst die Verbindung rasch auf.

Da die citronensaure Magnesia sehr leicht zu bereiten ist, so scheint es zweckmässig, statt des eingetrockneten schwerlöslichen Salzes, die ex tempore durch Saturation hergestellte Lösung unmittelbar als Medicament zu verordnen. Der Arzt hat sich dabei zu erinnern, dass 2 Theile krystallisirte Citronensäure ungefähr 3 Theilen citronensaurer Magnesia entsprechen, und der Apotheker, dass 2 Theile Säure fast 1½ Theile Magnesia alba zur Sättigung erfordern.

Magnesium oxydatum sulphuricum depuratum.

(Magnesia sulphurica, Sal amarus. Schwefelsaure Magnesia, Bittersalz.)

Formel: $MgO + SO_3 + 7\,HO$.

Bereitung. Meistentheils kommt das Bittersalz jetzt von solcher Beschaffenheit im Handel vor, dass es keiner weitern Reinigung bedarf. Wenn diess aber nicht der Fall ist, wenn z. B. dasselbe an der Luft feucht wird, gefärbt erscheint, so löse man es in der doppelten Menge reinen Wassers durch Kochen in einem bleiernen Kessel auf, filtrire in ein porcellanenes oder steinzeugenes Geschirr und lasse 1—2 Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Die über dem nach dieser Zeit ausgeschiedenen Salze befindliche Lauge verdunste man zur Hälfte u. s. f., so lange noch reine Krystalle erhalten werden. Die letzte Mutterlauge giesse man weg, sämmtliche Krystalle aber lasse man

auf Papier ausgebreitet an der Luft trocknen und bewahre sie an einem kühlen Orte auf.

Vorgang. Die dem käuflichen Bittersalze zuweilen anhängenden zerfliesslichen Salze, als Chlormagnesium, Chlorcalcium, sowie färbende Theile bleiben als sehr leicht löslich beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge.

Prüfung. Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt in geraden rectangulären und rhombischen Säulen und Pyramiden, die aber bei der im Handel vorkommenden so klein sind, dass sie als Nadeln erscheinen; sie ist geruchlos und schmeckt bittersalzig. An der Luft verändert sich das Salz fast gar nicht; ist dieselbe aber warm (z. B. im Sommer), so verwittert es ein wenig. In der Hitze schmilzt es in seinem Krystallwasser, wird dann trocken, und kommt erst in starker Glühhitze wieder in Fluss, ohne sich zu zersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 3 Theilen, in der Kochhitze in $1^1/_3$ Theilen Wasser auf; die Auflösung reagirt neutral. Weingeist ist ohne Wirkung darauf. — Das Bittersalz ist am gewöhnlichsten mit salzsauren Salzen verunreinigt, die in der verdünnten Auflösung leicht durch salpetersaures Silber zu erkennen sind. Ist die Base der Salzsäure Kalk, so erzeugt oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag. Sollte Thonerde vorhanden seyn, so wird der durch Ammoniak in der Auflösung der schwefelsauren Magnesia entstandene Niederschlag von Salmiak nicht wieder vollständig aufgelöst; was zurückbleibt, löst sich dagegen leicht in Aetzkalilauge. Einen Gehalt von Eisen giebt Gerbesäure durch den violetten oder blauschwarzen Niederschlag, und Kupfer: Kaliumeisencyanür durch den rothbraunen Niederschlag oder Ammoniak durch die blaue Färbung der Solution zu erkennen. Kali, welches als schwefelsaures Doppelsalz von Kali und Magnesia schon im Bittersalze vorgekommen ist, wird in der concentrirten Lösung durch Weinsteinsäure entdeckt, wenn sogleich oder nach einigem Umrühren eine krystallinische Ausscheidung (Weinstein) erfolgt. Auf Natron (Glaubersalz) kann man schliessen, wenn das Salz an der Luft leicht verwittert; löst man ein solches verdächtiges Salz in heissem Wasser auf, so schiesst beim Erkalten neben der schwefelsauren Magnesia, Glaubersalz an, welches an seiner Form leicht zu erkennen ist. Am sichersten überzeugt man sich aber von der Gegenwart des schwefelsauren Natrons, selbst dann, wenn es in ganz geringer Menge vorhanden ist, dadurch, dass man eine Probe des Salzes

in der Wärme trocknet, um das Krystallwasser zu verjagen, hierauf fein reibt, die Hälfte von dem Gewichte des Pulvers feingestossene Kohle hinzusetzt, und das Gemenge entweder vor dem Löthrohre, oder, wenn man eine grössere Portion vornehmen will, in einem kleinen verschlossenen Tiegel einer heftigen Glühhitze aussetzt. Einen Theil der geglühten und erkalteten Masse lege man auf ein blankes Stück Silber, und lasse 1—2 Tropfen Wasser darauf fallen; färbt sich das Silber schwarz, so ist Natron zugegen. Einen andern Theil übergiesse man in einem engen Cylinderglase mit verdünnter Schwefelsäure; entwickelt sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, und wird ein in den leeren Theil des Glases gehaltener Streifen Bleipapier (mit essigsaurem Blei getränktes Druckpapier) schwarz, so ist die Gegenwart des Alkalis eben so unzweifelhaft dargethan. Durch das Glühen der, schwefelsaures Natron enthaltenden, schwefelsauren Magnesia mit Kohle wird nämlich nur das erstere Salz zersetzt und in Schwefelnatrium verwandelt, welches in Berührung mit Silber Schwefelsilber bildet, und auf Zusatz von Schwefelsäure Schwefelwasserstoff entwickelt, von dem das essigsaure Blei ebenfalls zu Schwefelblei wird. — Möglicherweise könnten aber alle diese Erscheinungen auch bei Abwesenheit des Natrons eintreten, nämlich, wenn schwefelsaures Kali im Bittersalz wäre. Um in solchem Falle die Anwesenheit des Natrons unzweifelhaft darzuthun, schüttle man einen Theil der mit Kohle geglüheten Masse mit Weingeist, filtrire, dampfe das Filtrat zur Trockne ab, zersetze den trocknen Rückstand mit Salzsäure, verdunste abermals zur Trockne, und schmelze einen Theil des Salzes an Platindraht mittelst des Löthrohrs. Färbt sich dabei die äussere Flamme stark gelb, so rührt diess vom Natron her. Der Weingeist löst nämlich die Schwefelmetalle auf, und lässt die schwefelsaure Magnesia nebst der Kohle zurück; Salzsäure verwandelt die Schwefelmetalle in Chlormetalle, und diese zeigen, wenn auch viel Chlorkalium und wenig Chlornatrium darin ist, vor dem Löthrohre doch nur die Reaction auf Natron. Der übrige Theil des Salzes kann dann noch mit Weinsteinsäure auf Kali geprüft werden.

Eine andere, mehrfach empfohlene Prüfung des Bittersalzes auf Glaubersalz, — welche darin besteht, dass man das Salz mit Wasser und kohlensaurem Baryt anreibt, filtrirt und in das Filtrat Curcumapapier steckt, das sich nur bei Anwesenheit jener Verunreinigung braun färben soll — beruht auf einer

Täuschung, denn das von jeder Spur Alkalis (alkalischen Salzes) freie Bittersalz zeigt ganz dieselbe Erscheinung, d. h. die nach dem Zusammenreiben desselben mit Wasser und kohlensaurem Baryt und Filtriren erhaltene Flüssigkeit reagirt ebenfalls alkalisch. Der Baryt entzieht nämlich der schwefelsauren Magnesia die Säure und verwandelt sich in unlöslichen schwefelsauren Baryt, während kohlensaure Magnesia entsteht. Die (neutrale) kohlensaure Magnesia zersetzt sich aber im Momente ihrer Bildung sogleich wieder in unlösliche basisch kohlensaure (die gewöhnliche Magnesia alba) und in leicht lösliche doppelt kohlensaure,

6 M.-G. $MgO + CO_2$ und 5 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $4\,(MgO + CO_2 + HO) + (MgO + HO)$ und

1 M.-G. $MgO + 2\,CO_2$;

und letztere (die doppelt kohlensaure Magnesia) hat die Eigenschaft, stark alkalisch zu reagiren.

Manganum chloratum.

(Manganum muriaticum oxydulatum. Manganchlorür, salzsaures Manganoxydul.)

Formel: $Mn + Cl + 4\,HO$.

Bereitung. Bei der Darstellung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure wird das Manganchlorür in so bedeutender Menge als Nebenprodukt gewonnen, dass man nicht leicht in den Fall kommt, dasselbe eigens zu bereiten. Beabsichtigt man, das abfallende Manganchlorür zu benutzen, so wähle man zur Darstellung des Chlors solchen Braunstein, der möglichst frei von kohlensauren Verbindungen ist. Um es aber in reinem Zustande zu erhalten, muss es noch einer besondern Behandlung unterworfen werden. Zu diesem Zwecke filtrire man die von der Darstellung des Chlors rückständige und mit Wasser verdünnte Flüssigkeit, präcipitire $^1/_8$ des Filtrats mit kohlensaurem Natron vollständig, wasche den Niederschlag durch Absetzenlassen und Dekantiren aus, setze den gereinigten Brei zu den übrigen $^7/_8$ des Filtrats, und digerire einige Tage lang bei gelinder Wärme in einem Glaskolben. Giebt jetzt eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von Gerbesäure noch eine violette oder blaue Trübung, so muss nochmals eine Portion der Flüssigkeit auf die angegebene Weise mit kohlensaurem Natron gefällt, der ausgewaschene Niederschlag

wieder hinzugemischt und die Digestion fortgesetzt werden. Wenn Gerbesäure keine Veränderung mehr hervorbringt, so filtrire man und leite nun in eine mit reiner Salzsäure angesäuerte Probe des Filtrats Schwefelwasserstoffgas. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so behandle man das gesammte Filtrat, nach vorheriger Ansäuerung mit reiner Salzsäure, mit Schwefelwasserstoff, trenne den gebildeten Niederschlag und dampfe endlich zur Krystallisation ab. Die erhaltenen Krystalle trockne man zwischen Druckpapier und bewahre sie in einem verschlossenen Gefässe auf. Die letzte Mutterlauge wird weggegossen.

Wenn das Manganchlorür zu Zwecken verwendet werden soll, wo eine geringe Menge Kalk und Magnesia nicht schadet, so kann man auch die mit kohlensaurem Manganoxydul behandelte Auflösung im Sandbade direkt zur Trockne abdampfen.

Vorgang. Die Bildung des Manganchlorürs bei der Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure ist schon in dem Artikel „Chlorum aquosum“ (S. 293) beschrieben worden. Man muss desshalb möglichst reinen Braunstein nehmen, weil der in manchen Sorten nicht unbeträchtliche Gehalt von kohlensaurem Kalk mit in die Solution übergeht, und nur dadurch entfernt werden kann, dass man die noch viel Mangansalz enthaltende Mutterlauge weggiesst. Durch Filtriren des Rückstandes von der Bereitung des Chlors wird der (jederzeit) überschüssig vorhandene Braunstein entfernt. Zersetzt man nun einen Theil der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, so schlägt sich unlösliches kohlensaures Manganoxydul (als Hydrat) in weissen Flocken nieder, während Chlornatrium aufgelöst bleibt.

1 M.-G. $MnCl$, 1 M.-G. $NaO + CO_2$ und 1 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $MnO + CO_2 + HO$ und 1 M.-G. $NaCl$.

Letzteres wird durch Auswaschen entfernt. Kommt der ausgewaschene Niederschlag zu der übrigen Mangansolution, so verdrängt das Manganoxydul das (aus dem Braunstein stets gegenwärtige) Eisen, welches als Chlorid aufgelöst ist, indem es den Sauerstoff an dasselbe abgiebt und dafür das Chlor aufnimmt, das neuentstandene Chlormangan bleibt aufgelöst, das Eisenoxyd fällt im Hydratzustande braunflockig nieder und die Kohlensäure, welche sich mit dem Eisenoxyde nicht verbinden kann, entweicht.

3 M.-G. $MnO + CO_2 + HO$ und 1 M.-G. Fe_2Cl_3 bilden:
3 M.-G. $MnCl$, 1 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\,HO$ und 3 M.-G. CO_2.

Auch die etwa vorhandene Thonerde wird auf dieselbe Weise

aus der Solution entfernt. Die gegenseitige Zersetzung und Ausscheidung erfolgt nicht auf einmal, sondern allmählig, und leichter in der Wärme, daher die mehrtägige warme Digestion. Durch die Gerbesäure erfährt man, ob sich noch Eisen in Auflösung befindet, was hier um so augenfälliger durch diess Reagens bezweckt wird, weil das Mangan davon keine Veränderung erleidet. Mitunter ist der Gehalt des Braunsteins an Eisen so bedeutend, dass man, um dasselbe vollständig niederzuschlagen, noch einmal eine Portion kohlensaures Manganoxydul bereiten muss. War der Braunstein kupfer-, oder die Salzsäure bleihaltig, so hat man nun noch die Flüssigkeit zur Entfernung dieser Metalle mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln. Durch Verdunsten der gereinigten Auflösung erhält man das Salz krystallisirt; nach mehrmaligem Krystallisiren bleibt eine weniger röthlich gefärbte Mutterlauge, worin sich die sonstigen Verunreinigungen des Braunsteins, namentlich Chlorcalcium, Chlormagnesium, vereinigt finden, und die als werthlos weggegossen wird.

Prüfung. Das Manganchlorür krystallisirt in blassrosenrothen durchsichtigen Tafeln, welche keinen Geruch, aber einen bitterlich zusammenziehenden Geschmack besitzen. An der Luft ziehen sie, jedoch langsam, Wasser an und zerfliessen; in der Wärme geben sie, ohne vollständig zu schmelzen, einen Theil ihres Krystallwassers ab, in stärkerer Hitze entweicht auch der Rest des Wassers und das Salz geräth in Fluss; geschieht die Erhitzung rasch, so entweicht zugleich ein Theil des Chlors (durch Wasserzersetzung) als Salzsäure. Ist alles Wasser ausgetrieben, so entweicht nach und nach in der Glühhitze alles Chlor und im Rückstande bleibt endlich Oxyduloxyd $= MnO + Mn_2O_3$. Bei der Wasserzersetzung geht der Sauerstoff des Wassers an das Mangan, und das übrige Mangan, dessen Chlor als solches entweicht, oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft. Wasser und Weingeist lösen das Salz sehr leicht auf; die Lösungen reagiren neutral. Enthält sie Eisen, so wird auf Zusatz von Gerbesäure eine violette oder blaue Trübung von gerbesaurem Eisen hervorgebracht. Entsteht in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff ein schwarzer Niederschlag, so deutet diess auf Blei oder Kupfer; bei Gegenwart von Blei erzeugt Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, und Kupfer wird durch die mit Aetzammoniak entstehende blaue Färbung angezeigt. Thonerde erkennt man durch Kochen des Salzes mit Aetzkalilauge im Ueberschuss, Fil-

triren und Schütteln des Filtrats mit Salmiak, wenn darin eine weisse Trübung entsteht. Das Kali schlägt nämlich die Thonerde und das Mangan, beide als weisse Hydrate, nieder, löst aber, im Ueberschuss angewandt, die Thonerde wieder auf, während das Manganoxydulhydrat ungelöst bleibt und durch den Einfluss des Sauerstoffs der Luft zum Theil in braunes Oxydhydrat übergeht. Kommt nun zu der abfiltrirten Flüssigkeit Salmiak, so entsteht neuerdings Chlorkalium, Ammoniak entweicht, und die ihres Auflösungsmittels, des Kalis, beraubte Thonerde fällt nieder. Bei dieser Prüfung auf Thonerde muss aber das etwa vorhandene Blei vorher mit Schwefelwasserstoff entfernt werden, weil es sich ebenfalls in Aetzkalilauge löst und daraus durch Salmiak wieder niederfällt. Um Kalk und Magnesia zu entdecken, präcipitire man die Auflösung des Manganchlorürs mit Schwefelammonium vollständig, wodurch das Mangan als fleischfarbenes Schwefelmangan (das Eisen, Kupfer und Blei als schwarze Schwefelmetalle und die Thonerde als Hydrat) ausgeschieden werden; filtrire, setze dem Filtrate oxalsaures Ammoniak im Ueberschusse hinzu, filtrire den etwa entstandenen oxalsauren Kalk ab, und versetze hierauf mit phosphorsaurem Ammoniak, welches die Magnesia durch einen weissen, feinkörnigen Niederschlag anzeigt (s. Ammon. chlorat.). Schwefelsaure Salze werden durch Chlorbaryum erkannt.

Manganum oxydulatum carbonicum.

(Kohlensaures Manganoxydul.)

Formel: $MnO + CO_2 + HO$.

Bereitung. 1 Theil krystallisirtes Manganchlorür löse man in 12 Theilen reinen Wassers auf, und setze so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. $1\frac{1}{2}$ Theile krystallisirte Soda werden dazu ausreichen. Den Niederschlag sammle man nach dem Absetzen auf einem Filter, wasche ihn mit Wasser vollständig aus, und trockne ihn in gelinder Wärme.

Vorgang. Manganchlorür und kohlensaures Natron zerlegen sich gegenseitig und bilden kohlensaures Manganoxydul und Chlornatrium.

1 M.-G. $Mn + Cl + 4 HO$ und 1 M.-G. $NaO + CO_2 + 10 HO$
bilden:
1 M.-G. $MnO + CO_2 + HO$, 1 M.-G. $NaCl$ und 13 M.-G. HO.

1238 Theile krystallisirtes Manganchlorür bedürfen also 1788 Theile krystallisirte Soda. Der anfangs reinweisse Niederschlag wird beim Auswaschen auf dem Filter und noch mehr beim Trocknen durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft zum Theil höher oxydirt und graugelblich; doch ist diese Veränderung in quantitativer Hinsicht so unbedeutend, dass das dadurch gebildete Oxyd kaum $^1/_{100}$ des Präparates beträgt.

Prüfung. Das kohlensaure Manganoxydul ist im frischgefällten Zustande ein schneeweisses Pulver, besitzt aber, an der Luft getrocknet, eine graugelbliche Farbe und enthält dann etwa $^1/_{100}$ seines Gewichts Manganoxyd. Es hat weder Geruch noch Geschmack. In der Hitze giebt es das Wasser und die Kohlensäure ab und hinterlässt reines Manganoxydul, letzteres jedoch nur dann, wenn die Luft gänzlich ausgeschlossen war; gegentheils zieht das Oxydul sogleich wieder Sauerstoff an, und verwandelt sich in rothbraunes Oxyduloxyd.

3 M.-G. MnO und 1 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $MnO + Mn_2O_3$.

Man kann auch den bei Zutritt der Luft erhaltenen Glührückstand, ähnlich wie die Mennige, als eine Verbindung von 2 M.-G. Manganoxydul und 1 M.-G. Superoxyd $= 2 MnO + MnO_2$ betrachten, denn, gleich der Mennige, zerfällt derselbe bei der Behandlung mit Salpetersäure in auflösliches Oxydul und unlösliches Superoxyd. Wasser äussert auf das kohlensaure Manganoxydul keine Wirkung; Essigsäure löst dasselbe in der Hitze, unter Entwicklung von Kohlensäure, mit Zurücklassung des beigemengten (schwarzbraunen) Manganoxyds*) auf, und nimmt eine blass rosenrothe Farbe an. Salpetersäure sowie Salzsäure nehmen es schon in der Kälte vollständig auf; im letztern Falle bildet sich wegen des vorhandenen Manganoxydes etwas freies Chlor.

1 M.-G. Mn_2O_3 und 3 M.-G. HCl bilden:
2 M.-G. $MnCl$, 3 M.-G. HO und 1 M.-G. Cl.

Etwaige Verunreinigungen, als **Eisen**, **Kupfer**, **Blei**, **Thon-**

*) Dass dasselbe wirklich Oxyd (Oxydhydrat), und nicht Oxyduloxyd oder aus diesem durch die Essigsäure geschiedenes Superoxyd ist, beweist seine vollständige Löslichkeit in Salpetersäure.

erde, Kalk u. s. w. werden in der neutralen salzsauren Lösung des Präparats ebenso, wie beim vorigen, erkannt.

Manganum oxydulatum lacticum.

(Milchsaures Manganoxydul.)

Formel: $MnO + C_6H_5O_5 + 3\,HO = MnO + \bar{L} + 3\,HO.$

Bereitung. Man verfährt anfangs ebenso, wie in dem Artikel „Acidum lacticum" angegeben ist. In 100 Theilen saurer Molken löst man nämlich 5 Theile Milchzucker auf, sättigt die freie Säure mittelst einer gewogenen Menge krystallisirten kohlensauren Natrons, setzt die Flüssigkeit in einem offenen Gefässe der Luft aus (im Sommer bei gewöhnlicher Temperatur, im Winter in der Nähe eines geheizten Stubenofens), und stumpft die sich fortwährend neubildende Säure alle 1—2 Tage mit Soda ab. Wenn nach Verlauf von mehreren Tagen keine merklich saure Reaktion mehr eintritt, setzt man einige Tropfen Salzsäure hinzu, so dass das Lackmuspapier schwach geröthet wird, klärt die Flüssigkeit mit Eiweiss, kolirt, verdunstet in einer Porcellanschale so weit, bis ihr Gewicht ohngefähr den vierten Theil der angewandten Molken beträgt, und setzt ihr unter Umrühren eine schon in Bereitschaft gehaltene, warme concentrirte Auflösung von $^2/_3$ soviel krystallisirtem Manganchlorür, als man Soda zur Sättigung verbraucht hatte, hinzu. Die dadurch etwa entstehende Trübung trennt man, nebst den schon während des Abdampfens der milchsauren Natronlösung ausgeschiedenen Käsetheilchen, nach wenigen Minuten durch ein dichtes flanellenes Seihetuch, mischt zu der kolirten noch heissen Salzlauge ein ihr gleiches Volum Alkohol von 80% und stellt in die Kälte. Die nach 1—2tägigem Stehen erfolgte Ausscheidung sammelt man auf einem Filter oder leinenen Seihetuch, spült ein paar Male mit verdünntem Weingeist nach, löst den Inhalt des Filters oder Seihetuches in heissem Wasser, filtrirt nöthigenfalls und stellt zum Krystallisiren hin. Die nach 1—2 Tagen abgegossene Mutterlauge liefert durch Einengen und Abkühlen noch etwas Salz. Sämmtliche Krystallisationen trocknet man in gelinder Wärme. Ihr Gewicht wird etwa 5 Theile betragen.

Vorgang. Was die Entstehung der Milchsäure betrifft, so

verweise ich auf den Artikel Acid. lacticum. Kommt das durch die Sättigung mit kohlensaurem Natron gebildete milchsaure Natron in concentrirter Lösung mit Manganchlorür zusammen, so entstehen durch Wechselzersetzung Chlornatrium und milchsaures Manganoxydul. Da das in den saturirten Molken befindliche milchsaure Natron dem zur Sättigung verwendeten kohlensauren Natron äquivalent ist, und ein ihm gleiches M.-G. Manganchlorür bedarf, so sind auf 1 M.-G. verbrauchten krystallisirten kohlensauren Natrons $= NaO + CO_2 + 10\,HO = 1788$ Theile, 1 M.-G. krystallisirtes Manganchlorür $= MnCl + 4\,HO = 1238$ Theile erforderlich. Chlornatrium und milchsaures Manganoxydul lassen sich durch Krystallisation der wässrigen Lösung nicht genügend von einander trennen, es ist desshalb ein Zusatz von Alkohol vorgeschrieben, worin nach dem Erkalten das Chlornatrium gelöst bleibt, das milchsaure Manganoxydul dagegen sehr schwer löslich ist. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man das Präparat ganz rein.

Die Flüssigkeit, welche das Chlornatrium enthält, wird zur Wiedergewinnung des Weingeistes der Destillation unterworfen.

Prüfung. Das milchsaure Manganoxydul bildet schwach rosaroth gefärbte, luftbeständige Krystallrinden, welche aus Aggregaten von rektangulären Prismen bestehen, schmeckt milde salzig zusammenziehend. Es löst sich in 11 Theilen kalten und in jeder Menge kochenden Wassers; die Lösung reagirt neutral. Alkohol von 85% nimmt bei gewöhnlicher Temperatur nur $^1/_{240}$, in der Kochhitze schon $^1/_7$ des Salzes auf. In der Hitze schmilzt es, bläht sich auf, schwärzt sich unter Ausstossung eines dicken weissen, sauren, nach verbrennendem Weinstein riechenden Rauches, und hinterlässt nach dem Glühen an der Luft braunes Manganoxyduloxyd. — Ein untergeschobenes Gemenge von schwefelsaurem Manganoxydul und Milchzucker erkennt man auf die im Artikel „Ferr. oxydul lactic.“ angegebene Weise.

Morphinum purum.

(Reines Morphin oder Morphium.)

Formel: $C_{34}H_{19}NO_6 + 2\,HO = \overset{+}{M}O + 2\,HO$.

Bereitung. Unter mehrern von mir versuchten Methoden habe ich folgende, zuerst von Mohr empfohlene, als die beste

befunden. 20 Theile gutes (sogenanntes Smyrnaer) Opium zerschneide man in Scheiben, koche sie mit 60 Theilen Wasser in einem kupfernen oder bleiernen Kessel unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel ½ Stunde lang oder so lange, bis alle Scheiben vollständig aufgeschossen sind, kolire durch einen Spitzbeutel von nicht zu feiner Leinwand, presse den Rückstand aus und behandle ihn noch 2mal mit frischem Wasser auf dieselbe Weise. Die vereinigten Auszüge verdunste man in demselben Kessel zur Hälfte, leere den Kessel aus, bringe darin 40 Th. Wasser, worin sich 5 Theile Kalkhydrat befinden, zum Kochen, setze jene Auszüge nach und nach hinzu, lasse noch ¼ Stunde lang sieden, kolire, presse den rückständigen Kalk aus und koche ihn noch zweimal, jedesmal mit 50 Theilen Wasser, aus. Sämmtliche kalkhaltige Flüssigkeiten enge man bis auf 40 Theile ein und filtrire. Das Filtrat erhitze man in einer porcellanenen Schale zum Kochen, setze 2 Theile Salmiak hinzu, lasse das Ganze unter beständigem Umrühren 1 Stunde lang oder so lange, als sich noch ein deutlicher Geruch nach Ammoniak daraus wahrnehmen lässt, in der Wärme und stelle in die Kälte. Nach 8tägiger Ruhe sammle man den ausgeschiedenen braunen körnig krystallinischen Niederschlag auf einem Seihetuche, verdunste die davon getrennte Lauge zur Hälfte, lasse sie abermals 8 Tage lang an einem kühlen Orte stehen, kolire, füge den Niederschlag zu dem vorigen und giesse die Mutterlauge weg. Beide Niederschläge versetze man, nachdem sie mit kaltem Wasser ausgewaschen sind, mit so viel Wasser, dass alles etwa 20 Theile wiegt, füge so lange reine Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction angenommen hat, erhitze zum Kochen, filtrire noch heiss, verdunste bis auf ein kleines Volumen, sammle die nach mehrtägigem Stehen in der Kälte daraus krystallisirte Masse auf Leinwand, presse scharf aus, verdunste noch einmal, und hebe die bei diesem zweiten Male erhaltene schwarze Mutterlauge zu einer neuen Bereitung des Morphins auf, wobei man sie als einen wässrigen Opiumauszug betrachtet. Die krystallinische und getrocknete Masse löse man in ihrem vierfachen Gewichte kochenden Wassers auf, setze die Lösung zu einem kochenden Gemenge von 3 Theilen Kalkhydrat und 24 Th. Wasser, verfahre mit dem Koliren, Auswaschen, Behandeln mit (1½ Theilen) Salmiak, Umwandeln des Niederschlags in salzsaures Salz ganz so wie oben, löse das letztere in seinem

dreissigfachen Gewichte heissen Wassers auf, digerire die Solution, falls sie noch gefärbt seyn sollte, mit frisch geglühter Holzkohle, und präcipitire sie nach dem Erkalten mit Aetzammoniak. Ein zu grosser Ueberschuss des letztern ist möglichst zu vermeiden. Den aus feinen weissen Nadeln bestehenden Niederschlag sammle man auf einem Filter, süsse ihn mit kaltem Wasser aus, und trockne ihn in ganz gelinder Wärme. Er wird $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ vom Gewichte des in Arbeit genommenen Opiums betragen.

Den bei der Bereitung der Mekonsäure (S. 74) durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag löse man in verdünnter Salzsäure auf, und behandle die Solution gerade so, wie den wässrigen Auszug des Opiums, auf die beschriebene Weise mit Kalkmilch u. s. w.

Vorgang. Das Morphin befindet sich (nebst den übrigen in geringerer Menge vorhandenen Alkaloiden: Narkotin, Codein, Thebain etc.) im Opium an Mekonsäure (und Schwefelsäure) gebunden. Wasser löst das Morphin-, Codein- und Thebain- und einen grossen Theil des Narkotinsalzes auf, Codein und Thebain können aber, wegen ihrer geringen Menge, nur dann berücksichtigt, resp. gewonnen werden, wenn man bedeutende Quantitäten Opium in Arbeit nimmt. Kommt der wässrige Auszug mit kochender Kalkmilch in Berührung, so treten die Säuren der Alkaloide an den Kalk und bilden mekonsauren und schwefelsauren Kalk, die Alkaloide fallen nieder, das Morphin aber löst sich in dem überschüssigen Kalke wieder auf, während die übrigen in dem Kalkrückstande bleiben. Das Narkotin, Codein und Thebain können diesem Rückstande durch Weingeist oder Aether entzogen werden. Um die kalkigen Auszüge auf ein geringeres, bequemer zu behandelndes Volumen zu bringen, werden sie bis zu einem gewissen Grade verdunstet; hierbei entsteht durch den Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk, und in Folge dessen scheidet sich auch ein seines Auflösungsmittels, des Kalks, beraubter Theil Morphin aus, der zwar nur gering ist, aber doch so viel beträgt, dass er das Ausziehen des Niederschlags (am besten, wenn eine grössere Parthie davon beisammen ist) mit Weingeist lohnt. Kommt zu der eingeengten (und filtrirten) Auflösung des Morphins in Kalk Salmiak, so zersetzen sich beide Verbindungen; der Sauerstoff des Kalks bildet mit 1 M.-G. Wasserstoff des Ammoniums Wasser, das Calcium

mit dem Chlor Chlorcalcium, Ammoniak entweicht und das seines Auflösungsmittels beraubte Morphin fällt mit Farbestoff verbunden nieder. Damit die Zersetzung vollständig erfolge, muss Wärme angewandt und nachher das Ganze einer mehrtägigen Ruhe überlassen werden. Aus der Mutterlauge fällt nach weiterem Verdunsten noch etwas Morphin heraus. Die vorgeschriebene Menge Salmiak ist mehr als hinreichend, um alles Morphin niederzuschlagen, doch schadet ein Ueberschuss desselben nicht und beugt einem möglichen Verluste an Morphin vor. Zur weitern Reinigung dieses rohen Morphins von dem anhängenden Farbestoffe muss dasselbe an eine Säure gebunden werden, mit welcher es ein leicht krystallisirendes und etwas schwer lösliches Salz bildet, und hierzu eignet sich die Salzsäure am besten. Die meisten färbenden Theile nebst ein wenig salzsaurem Morphin bleiben dabei in der Mutterlauge, und was jetzt dem erhaltenen Salze noch anhängt, wird durch die zweite Behandlung mit Kalk u. s. w. fast vollständig entfernt. Das so zum zweiten Male gewonnene salzsaure Morphin bildet mit Wasser eine nur wenig gefärbte Lösung, die durch Schütteln mit frischgeglühter Kohle vollständig entfärbt wird und auf Zusatz von Aetzammoniak das Morphin in Form von feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln fallen lässt. Vom Ammoniak muss desshalb ein bedeutender Ueberschuss vermieden werden, weil das Morphin davon, wenn auch in geringer Menge, wieder aufgelöst wird. Wünscht man es in grössern Krystallen zu haben, so löse man es in starkem Weingeist auf und lasse die Auflösung langsam verdunsten. — Mitunter gelingt es auch, das *zum ersten Male* gewonnene salzsaure Morphin mit Kohle vollständig zu entfärben (wovon man sich durch einen Versuch im Kleinen Ueberzeugung verschafft), so dass die zweite Behandlung mit Kalk umgangen werden kann.

Der beim Abdampfen der Morphinkalk-Solution entstandene Niederschlag (s. oben) wird getrocknet, bei grössern Mengen mit Weingeist behandelt, der Auszug eingeengt, mit Salzsäure aufgenommen und die salzsaure Lösung entweder für sich oder zugleich bei einer neuen Darstellung des Morphins aus Opium mit Kalk u. s. w. aufgearbeitet.

Prüfung. Das reine Morphin bildet feine, weisse, seidenglänzende Nadeln oder, wenn es aus der geistigen Lösung durch langsames Verdunsten gewonnen ist, ziemlich lange, farblose, halbdurchsichtige vierseitige Säulen. Es ist geruchlos und schmeckt

schwach bitter. An der Luft erleidet es keine Veränderung. Vorsichtig erhitzt, entwickelt es Wasser und schmilzt zu einem gelben Liquidum, welches in stärkerer Hitze sich zersetzt, entzündet und Kohle hinterlässt, die durch längeres Glühen vollständig verbrennen muss. Wasser nimmt vom Morphin nur sehr wenig (etwa $^1/_{1000}$) auf, erhält aber dadurch einen bittern Geschmack. Weingeist von 80 % löst bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{30}$, in der Kochhitze $^1/_{20}$ vom Gewichte des Morphins auf; die Auflösung reagirt deutlich alkalisch. In Aether ist es unlöslich. Verdünnte Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure lösen es mit der grössten Leichtigkeit auf und werden dadurch vollständig neutralisirt; diese Auflösungen besitzen (gleich der geistigen) einen intensiv bittern Geschmack. Sie werden im neutralen Zustande von Galläpfeltinctur schmutzig weiss getrübt, der geringste Ueberschuss von Säure löst aber den Niederschlag (gerbesaures Morphin) wieder auf; Eisenoxydsalze färben sie dunkelblau, welche Färbung jedoch durch Erhitzen wieder verschwindet. Die Ursache dieses Verhaltens der Morphinsalze gegen Eisenoxydsalze ist noch unbekannt, ebenso die charakteristische Reaction des Morphins gegen flüssige Jodsäure, aus welcher es, damit zusammengerieben, sogleich das Jod frei macht. Aetzende Kalioder Natronlauge lösen gleichfalls das Morphin leicht auf, ebenso ätzender Baryt, Strontian und (wie aus obiger Bereitung hervorgeht) Kalk. — Aus dem angeführten Verhalten des Morphins lässt sich seine Reinheit leicht beurtheilen. Hinterlässt der damit geschüttelte Aether beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, so ist es mit Narcotin verunreinigt. Letzteres lässt sich auch daran erkennen, dass die saure Auflösung des Alkaloids durch Galläpfeltinktur weiss getrübt wird; ferner daran, das Aetzkalilauge keine vollständige Auflösung bildet, der dabei bleibende Rückstand aber in Weingeist und Aether löslich ist. Nimmt Weingeist das Präparat nicht vollständig auf, so besteht der unlösliche Theil gewöhnlich aus mineralischen Körpern, phosphorsaurem Kalk, Gyps, kohlensaurem Kalk u. s. w.; entwickelt er aber in der Hitze einen brenzlichen Geruch, so waren vegetabilische Pulver beigemengt worden. Die salpetersaure oder verdünnte essigsaure Auflösung darf durch salpetersaures Silber, salpetersauren Baryt, oxalsaures Ammoniak und phosphorsaures Ammoniak keine Trübung erleiden, was die Abwesenheit von Salzsäure, Schwefelsäure, Kalk und Magnesia anzeigt. Bringt

oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag hervor, so muss derselbe vor der Prüfung auf Magnesia entfernt werden.

Morphinum aceticum.

(Essigsaures Morphin.)

Formel: $\overset{+}{Mo} + \bar{A} + 6\ HO$.

Bereitung. 2 Theile reines Morphin reibe man mit 2 Theilen Wasser in einem Mörser innig zusammen, erwärme im Sandbade und setze so lange concentrirte Essigsäure hinzu, bis ersteres vollständig aufgelöst ist. 1 Theil Säure von 1,045 spec. Gew. wird dazu ausreichen. Die Solution giesse man auf flache porcellanene Teller, lasse sie bei einer 50^0 C. nicht übersteigenden Wärme eintrocknen, zerreibe den Rückstand und bewahre ihn in einem verschlossenen Gefässe an einem kühlen Orte auf. Die Ausbeute beträgt ohngefähr $^1/_8$ mehr als man Morphin genommen hatte.

Vorgang. Das Morphin wird von der Essigsäure sehr leicht aufgelöst und neutralisirt.

1 M.-G. $C_{31}H_{19}NO_6 + 2\ HO$, 1 M.-G. $C_4H_3O_3$ und 4 M.-G HO bilden:

1 M.-G. $\overset{+}{Mo} + \bar{A} + 6\ HO$.

3787 Theile krystallisirtes Morphin bedürfen also 638 Theile wasserfreie oder 1772 Theile Essigsäure von 1,045 spec. Gew. (worin 64 Proc. Wasser). Das Salz krystallisirt etwas schwierig, daher man es vorzieht, die Solution zur Trockne abzudampfen, was aber, um eine Zersetzung (Verflüchtigung eines Theiles zur Constitution des Salzes gehörenden Essigsäure) zu verhüten, in sehr gelinder Wärme geschehen muss.

Prüfung. Das essigsaure Morphin bildet ein weisses oder beinahe weisses, fein krystallinisches Pulver, welches schwach nach Essigsäure riecht und stark bitter schmeckt. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; in gelinder Wärme verliert es einen Theil seiner Säure, in stärkerer schmilzt es, zersetzt sich und verbrennt ohne Rückstand. Von kaltem Wasser wird das Salz zu $^1/_{17}$, von kochendem aber schon zu gleichen Theilen aufgenommen, von kaltem 80procentigem Weingeist hingegen nur zu $^1/_{44}$, während kochender sich wie kochendes

Wasser verhält; die Auflösungen zeigen eine schwach saure Reaction. Bleibt beim Auflösen in Wasser ein Rückstand, der erst auf Zusatz von Weingeist verschwindet, so hatte das Salz bereits einen Theil Essigsäure verloren. Wegen Ausmittelung sonstiger Verunreinigungen oder Verfälschungen verweise ich auf den vorigen Artikel.

Morphinum muriaticum.

(*Salzsaures Morphin.*)

Formel: $\overset{+}{Mo} + HCl + 6\,HO$.

Bereitung. Das salzsaure Morphin kann zugleich bei der Darstellung des reinen Morphins gewonnen werden. Ist man genöthigt, es aus dem reinen Morphin zu bereiten, so reibe man 2 Theile desselben in einer porcellanenen Schale mit 5 Theilen Wasser an, erhitze zum Kochen, setze bis zur vollständigen Lösung reine Salzsäure hinzu, (1 Theil einer Säure von 1,130 spec. Gew. wird ausreichen) und lasse erkalten. Die nach eintägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle trenne man von der überstehenden Flüssigkeit und verdunste diese zur Gewinnung neuer Krystalle. Sämmtliches Salz breite man zum Trocknen auf Druckpapier aus. Es wird $2^1/_2$ Theile wiegen.

Vorgang. Wie beim essigsauren Morphin. 3787 Theile krystallisirtes Morphin erfordern also 455 Th. wasserfreie oder 1750 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gew. (worin 74 Proc. Wasser). Da das Salz sich in kaltem Wasser etwas schwer auflöst, so kann man einen grossen Theil desselben sogleich krystallisirt erhalten, wenn man, bei Anwendung von wenig Wasser, die Saturation in der Hitze vornimmt.

Prüfung. Das salzsaure Morphin schiesst in weissen, federartig aneinander gehäuften Nadeln an, welche geruchlos sind und stark bitter schmecken. An der Luft verändert es sich nicht; in der Hitze schmilzt es, verliert erst sein Wasser, dann zersetzt es sich und verbrennt ohne Rückstand. Ein Theil des Salzes wird bei gewöhnlicher Temperatur von 22 Theilen, in der Kochhitze aber schon von weniger als gleichen Theilen Wasser, hingegen nur von 60 Theilen kaltem und 10 Theilen heissem 80procentigem Weingeist aufgelöst; die Auflösungen reagiren neutral. Die

Prüfung auf Verunreinigungen u. s. w. geschieht wie bei Morphinum purum.

Das schwefelsaure Morphin (Morphinum sulphuricum)

Formel: $\overset{+}{Mo} + SO_3 + 6\ HO$

wird ebenso bereitet. 3787 Theile Morphin erfordern 613 Theile Schwefelsäure-Hydrat oder 3678 Theile verdünnte Schwefelsäure (worin $^1/_6$ Schwefelsäure-Hydrat). Es stimmt in seinen Eigenschaften am meisten mit dem salzsauren Morphin überein, löst sich aber in Wasser und Weingeist sehr leicht auf.

Natrium. *)

Natrium.

Formel: Na.

Bereitung. 2 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron löse man in einem geräumigen eisernen Kessel in 2 Th. heissen Wassers auf, setze so lange zerriebene Weinsteinsäure hinzu, als noch ein Aufbrausen stattfindet (1 Theil derselben wird dazu ausreichen) und dampfe zur Trockne ab. Das trockne Salz verkohle man in einem bedeckten eisernen Tiegel, vermenge 20 Th. der zerriebenen kohligen Masse mit 3 Theilen feingepulverter und hierauf mit 6 Theilen grobgepulverter Holzkohle, schütte das Gemenge in eine beschlagene schmiedeeiserne Quecksilberflasche, und verfahre im Uebrigen ganz so, wie in dem Artikel „Kalium" angegeben worden ist. 20 Theile der durch Zersetzung des weinsteinsauren Natrons erhaltenen kohligen Masse liefern 3—4 Th. Natrium.

Vorgang. Durch Sättigen des kohlensauren Natrons mit Weinsteinsäure entsteht, unter Entwicklung von Kohlensäure, neutrales weinsteinsaures Natron.

$$1\ M.\text{-}G.\ NaO + CO_2 + 10\ HO \text{ und } 1\ M.\text{-}G.\ \overline{T} + HO \text{ bilden:}$$
$$1\ M.\text{-}G.\ NaO + \overline{T},\ 1\ M.\text{-}G.\ CO_2 \text{ und } 11\ M.\text{-}G.\ HO.$$

*) Bei den Präparaten des Natriums werde ich mich, wenn sie den in diesem Buche beschriebenen des Kaliums entsprechen, in der Regel kürzer fassen, wozu die Gründe leicht einzusehen sind.

1788 Theile krystallisirte Soda erfordern also 938 Theile krystallisirte Weinsteinsäure. Durch Glühen des gebildeten Salzes entsteht, ähnlich wie beim Weinstein (s. Kalium), ein inniges Gemenge von kohlensaurem Natron und Kohle. Ich ziehe das weinsteinsaure Natron dem essigsauren, dessen man sich zu diesem Zweck gewöhnlich bedient, vor, weil jenes einen an Kohle reichern Rückstand giebt. Wegen der leichtern Schmelzbarkeit des kohlensauren Natrons muss dieser kohligen Masse mehr Kohle hinzugesetzt werden, als der Weinsteinkohle. Was den Process der Reduction des Natrons selbst betrifft, so stimmt er in allen Theilen mit dem beim Kalium Gesagten überein.

Prüfung. Das Natrium erscheint in silberweissen, sonst dem Kalium im Aeussern sehr ähnlichen weichen Kügelchen, welche ein spec. Gew. von 0,96 besitzen und bei + 90° C. schmelzen. An der Luft oxydirt es sich nicht so rasch als das Kalium. In kaltem Wasser oxydirt es sich zwar mit grosser Heftigkeit, ohne jedoch in Flamme auszubrechen, was erst in warmem geschieht; die Farbe der Flamme ist stark gelb. Unter gereinigtem Steinöl behält es seinen Metallglanz weit länger als das Kalium (siehe Kalium).

Natrium chloratum depuratum.

(Natrum muriaticum depuratum. Gereinigtes Chlornatrium, salzsaures Natron.

Formel: NaCl.

Bereitung. 80 Theile käufliches Kochsalz löse man in einem gläsernen oder porcellanenen Hafen in 240 Theilen Wasser auf, setze 1 Theil Kalkhydrat hinzu, lasse das Ganze unter fleissigem Umrühren mit einem Glasstabe 1 Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und filtrire. Das Filtrat präcipitire man vollständig mit einer Auflösung von Chlorbaryum (von welchem 2 Th. nöthig seyn werden), filtrire, nachdem der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, abermals, und fälle die klare Flüssigkeit mit krystallisirtem reinem kohlensaurem Natron (3 — 3½ Theilen). Der durch gehöriges Absetzenlassen vereinigte Niederschlag wird gleichfalls durch Filtriren geschieden, die klare Lauge endlich mit reiner Salzsäure neutralisirt, in einer porcellanenen Schale zur staubigen Trockne abgedampft und

das Salzpulver in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Es wird gegen 70—75 Theile betragen.

Vorgang. Die in dem käuflichen Kochsalze gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen sind: Eisen (als Chlorid), Magnesia (als Chlormagnesium), Kalk (als Chlorcalcium) und Schwefelsäure (als schwefelsaures Natron). Durch Umkrystallisiren lassen sich dieselben, obgleich sie in nicht bedeutender Menge vorhanden sind, nur unvollständig trennen, weil das Chlornatrium, ähnlich wie der Salpeter, die Eigenschaft hat, während des Anschiessens in das Innere seiner Krystalle Mutterlauge einzuschliessen. Der hier eingeschlagene Weg zur Reinigung ist in so fern der beste, als dadurch die fremden Körper entfernt werden, ohne dass eine neue Verunreinigung zu befürchten wäre. Der Kalk schlägt als stärkere Base das Eisenoxyd und die Magnesia nieder, indem er an letztere beiden seinen Sauerstoff abgiebt und dafür das Chlor derselben aufnehmend, leicht lösliches Chlorcalcium bildet. Damit dieser Zweck sicher erreicht wird, muss der Kalk im Ueberschusse zugegen seyn, was man an der stark alkalischen Reaction der Flüssigkeit erkennt. Nach Beseitigung des Eisenoxyds und der Magnesia wird die Schwefelsäure durch Chlorbaryum niedergeschlagen; damit der schwefelsaure Baryt nicht mit durchs Filtrum geht, lässt man ihn zuvor vollständig absetzen. Der nun noch vorhandene Kalk und der überschüssig zugesetzte Baryt werden durch das kohlensaure Natron in unlösliche kohlensaure Salze verwandelt; diesen Niederschlag darf man aber auch nicht sogleich abfiltriren, denn er bildet und sammelt sich immer erst nach Verlauf mehrerer Tage so vollständig, dass nunmehr in dem Filtrate keine neue Trübung entsteht. Das nach geschehener Filtration jetzt noch in der Salzlauge überschüssig vorhandene kohlensaure Natron wird durch die Salzsäure in Chlornatrium verwandelt, und ein etwaiger Ueberschuss der letztern beim Eindampfen zur Trockne entfernt.

Man pflegt zur Fällung des Kalks und Baryts, statt des kohlensauren Natrons, auch wohl das kohlensaure Ammoniak anzuwenden, diess führt aber zwei Uebelstände mit sich. Erstens präcipitirt das kohlensaure Ammoniak jene Basen nicht so vollständig wie das kohlensaure Natron, denn der gebildete Salmiak wirkt, wenn auch in geringem Grade, wieder auflösend auf die Niederschläge; und zweitens ist man, zur Entfernung des Salmiaks, genöthigt, das zur Trockne gebrachte Salz zu glühen.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise gereinigte Kochsalz bildet ein schneeweisses krystallinisches, aus lauter kleinen Würfeln bestehendes Pulver, ohne Geruch, von eigenthümlichem Salzgeschmack. An der Luft verändert es sich nicht. In der Glühhitze schmilzt es und verflüchtigt sich, ohne Zersetzung, nach und nach. Vom Wasser wird es bei jeder Temperatur zwischen dem Gefrier- und Kochpunkte in gleicher Menge aufgenommen; 1 Th. Wasser löst nämlich 0,36 Theile, oder 2,8 Theile Wasser lösen 1 Th. Salz auf, die Lösung reagirt neutral. Weingeist von 80% nimmt in der Kälte nur $^1/_{200}$, im Kochen $^1/_{80}$ des Salzes auf. Wird das Salz an der Luft leicht feucht, so enthält es zerfliessliche Salze (Chlorcalcium, Chlormagnesium). Giebt die wässrige Auflösung auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak eine Trübung, so ist Kalk vorhanden; und entsteht, nach Abscheidung des oxalsauren Kalks, durch phosphorsaures Ammoniak sogleich oder nach einigem Stehen ein weisser körniger Niederschlag, so deutet diess auf Magnesia (s. Ammon. chloratum). Gerbesäure oder Kaliumeisencyanür zeigen das Eisen durch einen violetten oder dunkelblauen Niederschlag (gerbesaures Eisen oder Berlinerblau), und Chlorbaryum die Schwefelsäure durch einen weissen Niederschlag an.

Natrium nitro-cyanatum ferratum.

(Natrum nitro-borussicum. Nitroprussidnatrium.)

Formel: $5\ NaCy + Fe_5Cy_7\ (NO)_3 + 10\ HO.$

$$\left(\begin{array}{c} 2\ NaCy + Fe_2Cy_3NO + 4\ HO \\ \text{oder} \\ 2\ NaCy + Fe_2Cy_3NO_2 + 4\ HO \end{array}\right)$$

Bereitung. In einen Glaskolben, der wenigstens das Fünffache der darin zu behandelnden Materialien fasst, bringe man 4 Theile zerriebenes Kaliumeisencyanür, giesse 10 Theile rohe Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. hinzu, setze, nachdem das heftige Schäumen aufgehört hat, den Kolben in gelinde Wärme und digerire so lange, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit die Eisenoxydulsalze nicht mehr blau, sondern schiefergrau fällt. Während dieser Einwirkung der Salpetersäure auf das Blutlaugensalz hat man sich vor dem Einathmen der entweichenden Dämpfe zu hüten, denn sie enthalten viel Blausäure.

Die nunmehr dunkelgrünbraun gefärbte Flüssigkeit verdünne man mit dem doppelten Volum Wasser, neutralisire sie mit kohlensaurem Natron und erhitze zum Kochen. Sobald sich die Absonderung eines schwarzgrünen Niederschlags zeigt, was nach etwa viertelstündigem Kochen der Fall seyn wird, filtrire man, wasche den Filterinhalt einige Mal mit Wasser nach, und fälle die vereinigten rothen Filtrate mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, wozu etwas mehr als 1 Theil dieses Salzes erforderlich ist. Den dadurch entstandenen grünlich-grauen Niederschlag bringe man auf ein Filter, wasche ihn vollständig aus, bringe ihn noch feucht vom Filter in ein Becherglas, setze von einer frisch bereiteten Aetznatronlauge, welche $^1/_{20}$ ihres Gewichts wasserfreies Natron enthält, so viel hinzu, dass die Menge des Alkalis $^1/_4$ Theil beträgt (d. h. auf 4 Theile in Arbeit genommenen Blutlaugensalzes bedarf man $^1/_4$, oder auf 16 Theile des erstern 1 Theil wasserfreies Natron). Die Einwirkung des Alkalis auf den Niederschlag unterhalte man unter fleissigem Umrühren 24 Stunden lang, ohne jedoch dabei künstliche Erwärmung anzuwenden, filtrire hierauf und befördere das rothe Filtrat zur Krystallisation. Die Ausbeute an krystallisirtem Salze wird etwa $^1/_4$ vom Gewichte des angewandten Kaliumeisencyanürs betragen.

Vorgang. Wenn Kaliumeisencyanür mit Salpetersäure zusammenkommt, so löst es sich darin unter Zersetzung mit kaffeebrauner Farbe auf; dabei entwickelt sich anfangs viel Stickstoffoxydgas, dann treten als flüchtige Zersetzungsprodukte, Cyan, Blausäure, Stickstoff, Kohlensäure und, nach dem stechenden Geruche zu schliessen, auch Cyansäure auf. Das Stickstoffoxyd verwandelt gleichzeitig einen Antheil Kaliumeisencyanür in Kaliumeisencyanid, und dieses alsdann in Nitroprussid-Kalium. Bei allen diesen Umsetzungen entsteht als Nebenprodukt Salpeter und, wenn nicht zu viel Salpetersäure verwendet wurde, auch Oxamid ($NH_2 + C_2O_2$). Die bis zu dem Punkte, wo Eisenoxydulsalze keine blaue Fällung mehr erzeugen, digerirte Flüssigkeit enthält also wesentlich Nitroprussidkalium und Salpeter, aber auch stets noch eine andere (Cyaneisen-) Verbindung, welche ihr eine grünliche Farbe ertheilt und die herausfällt, wenn sie mit Soda gesättigt und zum Kochen erhitzt wird.

Da das relative Verhältniss sämmtlicher Zersetzungsprodukte des Kaliumeisencyanürs durch Salpetersäure nicht bekannt ist, so lässt sich der Process auch nicht in einer Formel ausdrücken.

Jedenfalls wird ein grosser Theil des Kaliumeisencyanürs total zersetzt und dessen sämmtliches Kalium in Salpeter verwandelt; nur der kleinere Theil desselben entgeht der totalen Zersetzung, und geht in Kaliumeisencyanid und Nitroprussidkalium über. Dieser Uebergang lässt sich mit Hülfe des Stickstoffoxyds folgendermaassen veranschaulichen:

4 M.-G. 2 KCy + FeCy und 1 M.-G. NO_2 bilden:
2 M.-G. 3 KCy + Fe_2Cy_3, 2 M.-G. KO und 1 M.-G. N.
Ferner
2 M.-G. 3 KCy + Fe_2Cy_3 und 2 M.-G. NO_2 bilden:
2 M.-G. 2 KCy + Fe_2Cy_3NO, 2 M.-G. KO und 2 M.-G. Cy.

Das ausgetretene Kali vereinigt sich dann sogleich mit der noch frei vorhandenen Säure zu Salpeter. Um den Process möglichst einfach darzustellen, wurde von den im Eingange dieses Artikels mitgetheilten Formeln über die Constitution der Nitroprusside die einfachste gewählt, obgleich damit nicht zugleich angedeutet werden soll, sie sey die richtigste; denn es sind auch Gründe vorhanden, nach welchen der ersten Formel der Vorzug gegeben werden muss.

Aus der klaren rothen, bloss Nitroprussidkalium und Salpeter enthaltenden Flüssigkeit fällt der Kupfervitriol Nitroprussidkupfer = 5 CuCy + $Fe_5Cy_7(NO)_3$ (oder 2 CuCy + Fe_2Cy_3NO), welches durch Behandlung mit Aetznatronlauge wiederum zersetzt wird, indem rothes Nitroprussidnatrium in Lösung tritt. Man sollte nun erwarten, das Nitroprussidkupfer zerlege sich durch die Einwirkung der Natronlauge einfach in der Weise, dass an die Stelle des Kupfers das Natrium trete, und das Kupfer mit dem Sauerstoff vom Natron vereinigt als Kupferoxyd niederfalle, so dass bei hinreichender Natronmenge der Absatz schliesslich nur aus Kupferoxydhydrat bestehe. Allerdings geht der eben angedeutete Process vor sich, aber nicht vollständig; sondern, in dem Maasse als Kupferoxyd in Freiheit gesetzt wird, vereinigt sich dasselbe mit einer gewissen Menge des noch vorhandenen Nitroprussidkupfers und des neugebildeten Nitroprussidnatriums zu einem unlöslichen Körper. Verschiedene Versuche ergaben, dass auf 1 M.-G. Nitroprussidkupfer nicht 5 sondern nur etwa $3^1/_2$ M.-G. Natron erforderlich sind. Die Einwirkung der Natronlauge muss in der gewöhnlichen Temperatur vorgenommen werden; unterstützt man sie durch Wärme, so tritt mehr Nitroprussidnatrium in den unlöslichen Körper ein, der Verlust wird mithin noch grösser, als wenn

man bei gewöhnlicher Temperatur operirt. Die vorgeschriebene Menge Aetznatronlauge darf aber auch nicht überschritten werden, denn diess würde einen abermaligen Verlust an Nitroprussidnatrium zur Folge haben. Die löslichen Nitroprusside zerfallen nämlich beim Erhitzen mit ätzenden Alkalien in Stickgas, Eisenoxyd, Eisencyanürmetall und salpetrigsaures Salz, z. B.

2 M.-G. 5 NaCy $+$ $Fe_5Cy_7(NO)_3$ und 9 M.-G. NaO bilden:
8 M.-G. 2 NaCy $+$ FeCy, 3 M.-G. NaO $+$ NO_3, 1 M.-G. Fe_2O_3
und 3 M.-G. N.

Diese Zersetzung würde aber unausbleiblich eintreten, wenn die zur Krystallisation zu verdampfende Salzlösung überschüssiges Alkali enthielte.

Prüfung. Das Nitroprussidnatrium bildet luftbeständige rubinrothe, rhombische Prismen, welche dem Kaliumeisencyanid täuschend ähnlich sehen, löst sich, wie dieses, leicht in Wasser (in $2^1/_2$ Theilen kaltem und noch leichter in heissem), die Solution ist aber rein rubinroth und zeigt nicht den dunkelgrünen Reflex wie die des Kaliumeisencyanids; gegen Pflanzenfarben verhält sich das Salz neutral. Auch in Weingeist ist das Salz löslich. Es bringt in den verdünntesten Auflösungen der alkalischen Schwefelmetalle eine prachtvolle purpurviolette Färbung hervor, welche beim Schütteln in blau übergeht; diese Färbung beruhet darauf, dass sich eine lösliche Verbindung des Reagens mit dem betreffenden Schwefelalkali bildet.

Natrium oxydatum liquidum.

(Liquor natri caustici. Aetzende Natronlauge.)

Formel: NaO $+$ xHO.

Bereitung. 2 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron löse man in einem silbernen oder blanken eisernen Kessel in 16 Theilen kochenden Wassers auf, setze unter beständigem Umrühren mit einem silbernen oder eisernen Spatel nach und nach 1 Theil Kalkhydrat hinzu, koche noch $^1/_4$ Stunde lang, filtrire eine Probe ab, und giesse diese in verdünnte Schwefelsäure. Entsteht ein Perlen von sich entwickelnden Gasblasen, so muss noch Kalk zugesetzt werden; mischen sich aber (wie es gewöhnlich der Fall seyn wird) beide Flüssigkeiten ruhig miteinander, so schöpfe man den Inhalt des Kessels sammt dem

Satze sogleich in einen, an einem eisernen Tenakel ausgespannten, weissen leinenen Spitzbeutel, giesse das Ablaufende so lange zurück, bis es ganz klar erscheint, und fange die klare Lauge in einer mit Trichter versehenen Glasflasche auf. Die im Spitzbeutel zurückbleibende Masse bringe man, wenn nichts mehr abläuft, in den Kessel zurück, verdünne sie mit 12 Theilen Wasser, erwärme, kolire abermals, bringe die zuerst gewonnene Lauge in dem zuvor gereinigten Kessel zum Kochen, setze die zweite Lauge, in dem Maasse, als sie aus dem Spitzbeutel läuft, hinzu, und verdunste alles möglichst rasch so weit, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe ein spec. Gewicht von 1,333 zeigt. Man nehme jetzt den Kessel vom Feuer, giesse die Lauge noch warm in ein mit einem Glasstöpsel zu verschliessendes Glas, untersuche nach vollständigem Erkalten noch einmal ihre specifische Dichtigkeit, und regulire dieselbe, im Falle sie mehr als 1,333 betragen sollte, durch Zusatz von Wasser. Die Ausbeute beträgt gegen $1^2/_3$ Theile.

Soll, was indessen selten vorkommen dürfte, trocknes Aetznatron bereitet werden, so verfahre man ganz so, wie bei „Kali causticum".

Vorgang. Das kohlensaure Natron giebt seine Säure an den Kalk, welcher sich dadurch in unlöslichen kohlensauren Kalk verwandelt.

1 M.-G. $NaO + CO_2$ und 1 M.-G. CaO bilden:

1 M.-NaO und 1 M.-G. $CaO + CO_2$.

1788 Theile krystallisirtes (10 M.-G. Wasser enthaltendes) kohlensaures Natron erfordern also 463 Theile Kalkhydrat. Aus den in dem Artikel „Kalium oxydat. hydrat." entwickelten Gründen muss aber weit mehr Kalk genommen werden. Die Erklärung der übrigen Cautelen bei der Bereitung ist in demselben Artikel ausführlich beschrieben.

Prüfung. Die ätzende Natronlauge von 1,333 spec. Gewicht enthält 24 Proc. Natron und 76 Proc. oder 11 M.-G. Wasser. In ihrem physikalischen und chemischen Verhalten stimmt sie mit der ätzenden Kalilauge so nahe überein, dass alles, was bei dieser gesagt worden ist, auch auf jene Anwendung findet. Sie unterscheidet sich aber von der Kalilauge leicht durch Weinsteinsäure, mit welcher, sie, im Ueberschuss versetzt, keinen krystallinischen Niederschlag (Weinstein) bildet, denn das saure weinsteinsaure Natron ist ein in Wasser leicht lösliches Salz.

Natrium oxydatum aceticum.

(Terra foliata tartari krystallisabilis. Essigsaures Natron.)

Formel: $NaO + \bar{A} + 6\ HO$.

Bereitung. a) *Mittelst Essigsäure.* Eine beliebige Menge *reiner Essigsäure* giesse man in ein geräumiges Zuckerglas, und setze unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe so lange zerriebene krystallisirte Soda hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entsteht, und die saure Reaction verschwunden ist. Auf 1 Theil Säure von 1,045 spec. Gewicht gebraucht man ohngefähr 1 Theil Soda. Jetzt ertheile man der Flüssigkeit durch etwas Essigsäure wiederum eine deutlich saure Reaction, filtrire nöthigenfalls, dampfe das Filtrat in einer porcellanenen Schale bei gelinder Wärme zur Hälfte ab, und stelle die Schale an einen kühlen Ort. Die nach mehrtägiger Ruhe ausgeschiedenen Krystalle sammle man in einem Trichter, die Mutterlauge versetze man, wenn sie nicht mehr sauer reagiren sollte, mit etwas Essigsäure, verdunste sie abermals, und wiederhole diess so oft, als noch Krystalle anschiessen. Sämmtliches Salz breite man auf Druckpapier aus, trockne es bei gewöhnlicher Temperatur oder bei ganz gelinder Wärme, und bewahre es an einem kühlen Orte auf. Die Ausbeute wird $^7/_8$ der angewandten Soda betragen.

Ein zur Bereitung der reinen Essigsäure, des Essigäthers etc. hinreichend reines essigsaures Natron erhält man durch Sättigen des aus Branntwein bereiteten Essigs (sogenannten Schnellessigs) mit Soda, und Eindampfen zur Trockne. Das trockne Salz reibe man fein und hebe es als eingetrocknetes rohes essigsaures Natron auf.*)

*) Es könnte, was den Kostenpunkt betrifft, auf den ersten Blick vortheilhafter scheinen, ein zu obigen Zwecken brauchbares essigsaures Alkali, statt mittelst Soda, mittelst Potasche herzustellen, also statt rohem essigsaurem Natron rohes essigsaures Kali anzuwenden; allein dem ist nicht so. Zwar hat das bei der Destillation des letztern Salzes mit Schwefelsäure als Nebenproduct fallende schwefelsaure Kali einen weit grössern Werth, als das unter denselben Umständen aus dem Natronacetate hervorgehende schwefelsaure Natron; vergleicht man aber die jetzigen Preise der Soda und Potasche miteinander, und erwägt man ferner, dass die Soda in der Regel keine Spur von Chlormetallen enthält, die Potasche dagegen (anderer oft beträchtlichen Verunreinigungen nicht zu gedenken) nie frei davon ist, das daraus bereitete essigsaure Kali also

b) *Mittelst Bleizucker.* Eine Auflösung von 1 Theil Bleizucker in 6 Theilen reinem Wasser präcipitire man mit einer Auflösung von 1 Theil krystallisirter Soda in 3 Th. Wasser vollständig (auf 4 Th. Bleizucker bedarf man ohngefähr 3 Theile Soda), filtrire nach dem Absetzen, wasche den Niederschlag mit Wasser aus, behandle die vereinigten Flüssigkeiten mit etwas Schwefelwasserstoff, so dass sie darnach riechen, verdunste sie ohngefähr bis zu dem Gewichte des angewandten Bleizuckers, filtrire, übersättige das Filtrat mit Essigsäure und befördere es wie oben zur Krystallisation. Man bekommt von 4 Th. Bleizucker gegen 2$^1/_2$ Theile essigsaures Natron.

Vorgang. a) Das kohlensaure Natron nimmt unter Entwicklung von Kohlensäure die Essigsäure auf und bildet damit das essigsaure Natron.

1 M.-G. $NaO + CO_2$ und 1 M.-G. $\bar{A}$ bilden:
1 M.-G. $NaO + \bar{A}$ und 1 M.-G. CO_2.

1772 Theile Essigsäure von 1,045 spec. Gew. (worin 36 pCt. reine Säure) werden also von 1788 Theilen krystallisirter Soda gesättigt.

Zur Darstellung des rohen essigsauren Natrons bedient man sich, um beim Abdampfen an Feuermaterial zu sparen, am besten eines möglichst starken Branntweinessigs; die stärksten im Handel vorkommenden Sorten enthalten gegen 12 pCt. Essigsäure und sind fast durch weiter nichts als eine sehr geringe Menge extractiver Materie, welche von den bei ihrer Bereitung angewandten hölzernen Gefässen herrührt, verunreinigt. Dieser Extraktivstoff ist die Ursache, dass dergleichen Essige nicht ganz farblos aussehen und das daraus bereitete Salz eine schmutzig weisse Farbe hat. Das in der Wärme eingetrocknete Salz ist wasserfrei.

b) Bleizucker (neutrales essigsaures Bleioxyd) und kohlensaures Natron verwandeln sich gegenseitig in unlösliches kohlensaures Bleioxyd und leichtlösliches essigsaures Natron.

1 M.-G. $PbO + \bar{A} + 3\,HO$ und 1 M.-G. $NaO + CO_2 + 10\,HO$ bilden:
1 M.-G. $PbO + CO_2$, 1 M.-G. $NaO + \bar{A}$ und 13 M.-G. HO.

mit Schwefelsäure stets ein Salzsäure haltiges Destillat giebt, so erscheinen die Vortheile der Anwendung des Kaliacetates vor denen des Natronacetates nur illusorisch.

2370 Theile Bleizucker bedürfen also 1788 Theile krystallisirte Soda; ein kleiner Ueberschuss der letztern ist nothwendig, denn er verschafft die Gewissheit, dass der Bleizucker sich vollständig zerlegt hat. Zur Entfernung der in der Flüssigkeit aufgelöst gebliebenen Spuren von Blei wird Schwefelwasserstoff, und zur Abstumpfung des freien Natrons zuletzt noch Essigsäure zugesetzt. — Das nebenbei gewonnene kohlensaure Blei wird aufgehoben.

Prüfung. Das essigsaure Natron krystallisirt in ansehnlichen farblosen, gestreiften, schiefrhombischen Säulen, die schwach nach Essigsäure riechen und einen erwärmend salzigen Geschmack besitzen. An der Luft, und noch mehr in ganz gelinder Wärme verwittert es durch Abgabe von Wasser; stärker erwärmt schmilzt es in seinem Krystallwasser, wird dann wieder fest, schmilzt abermals und zersetzt sich wie das essigsaure Kali. 1 Theil des Salzes löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser auf, von kochendem bedarf es aber nicht mehr als sein gleiches Gewicht; auch in Weingeist löst es sich leicht auf. Die Lösungen müssen neutral oder doch nur ganz schwach sauer reagiren. Die Ausmittlung etwaiger Verunreinigungen geschieht wie bei Kali aceticum.

Natrium oxydatum carbonicum depuratum.

(Soda depurata. Gereinigtes kohlensaures Natron. Soda.)

Formel: $NaO + CO_2 + 10\ HO$.

Bereitung. Um vollkommen reines kohlensaures Natron darzustellen, hat man nicht nöthig, den in dem Artikel Kali carbonicum c. befolgten kostbaren Weg einzuschlagen, sondern jener Zweck wird schon durch Umkrystallisiren des käuflichen Salzes erreicht. Man löse also eine beliebige Menge käufliche krystallisirte Soda in einem blanken eisernen Kessel in der anderthalbfachen Menge reinen Wassers auf, filtrire noch heiss in porcellanene oder steinzeugene Schüsseln und stelle dieselben in die Kälte. Die nach ein oder mehreren Tagen angeschossenen Krystalle trenne man von der Mutterlauge, lasse sie auf Druckpapier ausgebreitet an der Luft trocknen und bewahre

sie an einem kühlen Orte auf. Die Mutterlauge verdunste man zur weitern Gewinnung von Salz.

Ist die käufliche Soda stark mit schwefelsaurem Natron verunreinigt (wovon man sich leicht in der mit Salpetersäure übersättigten Auflösung durch salpetersauren Baryt überzeugt), so muss jede einzelne Krystallisation, nachdem sie getrocknet ist, auf schwefelsaures Natron untersucht, das reine Salz von dem unreinen separirt und letzteres noch einmal umkrystallisirt werden.

Färbt die Auflösung der käuflichen Soda kohlensaures Bleioxyd schwarz, so enthält sie Schwefelnatrium. In diesem Falle löse man das Salz in einem irdenen Hafen in 3 Theilen Wasser auf, setze so lange mit Wasser zum feinsten Brei angeriebenes kohlensaures Bleioxyd hinzu, bis in einer abfiltrirten Probe ein neuer Zusatz des Bleicarbonats nicht die geringste Färbung mehr erleidet, filtrire, und dampfe im eisernen Kessel zur Krystallisation ab.

Vorgang. Die (durch Glühen von schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk und Kohle bereitete) käufliche Soda ist fast immer durch schwefelsaures Natron, mitunter auch durch Schwefelnatrium, Chlornatrium etc. verunreinigt; beim Umkrystallisiren bleiben die fremden Salze in der Mutterlauge. Man erhält, je nach dem Grade der Unreinheit, mehr oder minder grosse Quantitäten Mutterlauge, die aber noch immer so viel kohlensaures Natron enthalten, um irgend einer Benutzung, z. B. zu Präcipitationen, werth zu seyn. Etwa vorhandenes Schwefelnatrium muss aber gleich Anfangs aus der Salzlauge entfernt werden; das zu diesem Behufe vorgeschriebene kohlensaure Bleioxyd tritt seine Säure und seinen Sauerstoff an das Natrium ab und verwandelt sich durch Aufnahme des Schwefels in unlösliches schwarzes Schwefelblei.

1 M.-G. NaS und 1 M.-G. $PbO + CO_2$ bilden:
1 M.-G. $NaO + CO_2$ und 1 M.-G. PbS.

Ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Blei ist dabei nicht zu vermeiden, schadet aber auch nicht, weil nur leise Spuren desselben vom kohlensauren Natron aufgenommen und in die Mutterlauge übergeführt werden, in welcher sie sich durch eine mittelst Schwefelwasserstoff eintretende kaum merkliche Färbung kund geben. Enthält die Soda Schwefelnatrium, so ist sie auch nicht frei von unterschwefligsaurem, schwefligsaurem, und schwefelsaurem Natron, welche sich durch die Einwirkung des Sauer-

stoffs und der Kohlensäure der Luft successive aus dem Schwefelnatrium bilden. Nämlich:

2 M.-G. NaS, 1 M.-G. CO_2 und 4 M.-G. O bilden:
1 M.-G. NaO + S_2O_2 und 1 M.-G. NaO + CO_2.
Ferner: 1 M.-G. NaO + S_2O_2 zerfällt in
1 M.-G. NaO + SO_2 und 1 M.-G. S.
Endlich: 1 M.-G. NaO + SO_2 und 1 M.-G. O bilden:
1 M.-G. NaO + SO_3.

Das unterschwefligsaure, schwefligsaure und schwefelsaure Natron werden vom kohlensauren Blei nicht zersetzt und gehen, erstere sich nach und nach in schwefelsaures verwandelnd, nebst etwa gegenwärtigem Chlornatrium etc., in die Mutterlauge über.

Prüfung. Das kohlensaure Natron krystallisirt in wasserhellen, schief rhombischen Säulen und Pyramiden, welche keinen Geruch und einen kühlend laugenartigen Geschmack besitzen. An der Luft beschlägt es schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in ganz gelinder Wärme, mit einem weissen Pulver und zerfällt nach und nach ganz. Die Menge des dabei, ohne Anwendung von künstlicher Wärme, entweichenden Wassers wird verschieden angegeben; nach meinen wiederholten Versuchen beträgt sie durchschnittlich 44 Procent des Salzes oder 7 M.-G., so dass das zerfallene Salz noch 3 M.-G. Wasser enthält, welche aber noch unter dem Kochpunkte des Wassers vollständig ausgetrieben werden können. Erhitzt man die Krystalle schnell, so zerfliessen sie in ihrem Krystallwasser; nach Verdunstung desselben wird der Rückstand fest, und geräth erst in der Glühhitze wieder in Fluss, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden. Um 1 Theil des krystallisirten Salzes aufzulösen, sind 2 Theile kaltes Wasser, aber nicht ganz ein Theil kochendes erforderlich; die Auflösung reagirt stark alkalisch. Vom Weingeist wird es nicht aufgenommen. Entwickelt das Salz beim Zerbrechen einen hepatischen Geruch, so ist Schwefelnatrium darin; bestimmter überzeugt man sich davon durch Schütteln der Solution mit etwas kohlensaurem Bleioxyd oder einer blanken Silbermünze, welche beide durch das Schwefelnatrium geschwärzt werden. Bei Gegenwart von Schwefelnatrium ist sicher auch unterschwefligsaures, schwefligsaures und schwefelsaures Natron vorhanden. Diese drei Salze können aber auch zugegen seyn, wenn bereits kein Schwefelnatrium mehr zu entdecken ist. Zur Erkennung des unterschwefligsauren und schwefligsauren Natrons entferne man zuvor das etwa vor-

handene Schwefelnatrium durch Schütteln der Auflösung des kohlensauren Natrons mit Bleicarbonat, filtrire vom Schwefelblei ab, und giesse von dem Filtrate nach und nach in mit einigen Tropfen chromsaurer Kalilösung gefärbte, verdünnte Schwefelsäure, doch mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit sauer bleibt; die gelbrothe Farbe der Schwefelsäure wird dadurch in Grün umgewandelt. Diese Erscheinung beruht auf der Fähigkeit der unterschwefligen und schwefligen Säure, die Chromsäure auf Chromoxyd zu reduciren, sich selbst aber durch Aufnahme des von der Chromsäure abgeschiedenen Sauerstoffs in Schwefelsäure zu verwandeln.

3 M.-G. S_2O_2 und 8 M.-G. CrO_3 bilden:
6 M.-G. SO_3, 4 M.-G. Cr_2O_3.
Ferner: 3 M.-G. SO_2 und 2 M.-G. CrO_3 bilden:
3 M.-G. SO_3 und 1 M.-G. Cr_2O_3.

Die Reaction erfolgt nur, wenn die Säuren sich im freien Zustande befinden, daher der Zusatz von Schwefelsäure. Das Chromoxyd tritt an die Schwefelsäure und alles bleibt klar. Kommt aber zu der mit chromsaurem Kali versetzten Schwefelsäure mehr unterschwefligsaures Natron, als erforderlich ist, die Chromsäure zu Oxyd zu reduciren, so zerfällt die durch die freie Schwefelsäure vom Natron abgeschiedene unterschweflige Säure in schweflige Säure, welche sich durch den Geruch, und in Schwefel, welcher sich durch die milchige Trübung zu erkennen giebt.

1 M.-G. S_2O_2 zerfällt in:
1 M.-G. SO_2 und 1 M.-G. S.

Speciell lässt sich die unterschweflige Säure durch ihr Verhalten zu salpetersaurem Silber erkennen; sie giebt nämlich damit einen weissen Niederschlag von unterschwefligsaurem Silber, der aber gleich nach seiner Entstehung anfängt, sich dunkler zu färben und endlich schwarz (zu Schwefelsilber) wird.

1 M.-G. $AgO + S_2O_2$ verwandelt sich in:
1 M.-G. AgS und 1 M.-G. SO_3.

Setzt man aber zu einer Auflösung von unterschwefligsaures Natron haltigem (und nöthigenfalls durch Schütteln mit Bleikarbonat vom Schwefelnatrium zuvor befreietem) kohlensaurem Natron salpetersaures Silber, so entsteht, neben dem unterschwefligsaurem Silber, auch ein gelblichweisser Niederschlag von kohlensaurem Silber; dieser letztere muss daher durch Essigsäure, in welcher sich das unterschwefligsaure Silber nicht löst, entfernt

werden. Ferner kann das unterschwefligsaure Silber auch durch Chlorsilber verdeckt werden, wenn nämlich die Soda Chlornatrium enthält. Um nun sowohl die unterschweflige Säure als auch das Chlor sicher zu erkennen, stelle man, nach dem Uebersättigen der Sodalösung mit Essigsäure und Zusatz von salpetersaurem Silber im Ueberschuss, die Probe in die Wärme, füge nach Verlauf von etwa $^1/_4$ Stunde (in welcher Zeit sich das unterschwefligsaure Silber in Schwefelsilber verwandelt haben wird) Aetzammoniak im Ueberschuss hinzu, filtrire und übersättige das Filtrat mit Salpetersäure. Das Schwefelsilber löst sich nämlich nicht in Aetzammoniak auf, wohl aber das Chlorsilber, und dieses wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Salpetersäure in weissen käsigen Flocken wieder niedergeschlagen. — Schwefelsäure wird in der mit Salpetersäure übersättigten Sodalösung durch Chlorbaryum angezeigt. Die käufliche Soda kann auch mit nicht unbedeutenden Mengen kohlensaurer Magnesia und Kalk verunreinigt seyn, mit denen sie unter Umständen auflösliche Doppelsalze bildet. Den Kalk erkennt man leicht durch oxalsaures Ammoniak, und die Magnesia in der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Ammoniak (s. Ammon. chloratum). Etwa vorhandenes Aetznatron lässt sich nachweisen, wenn man mit Chlorbaryum im Ueberschuss präcipitirt und in die überstehende Flüssigkeit einen Streifen Curcumapapier steckt, welches dadurch eine braune Farbe annimmt. Das kohlensaure Natron wird nämlich vom Chlorbaryum unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt in Chlornatrium verwandelt, das Aetznatron aber bleibt im freien Zustande aufgelöst. Spuren von Eisen oder Kupfer lassen sich durch Gerbesäure, Schwefelammonium, Kaliumeisencyanür, Kieselerde durch Uebersättigen mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne und Auflösen in Wasser an dem bleibenden weissen, in Säuren unlöslichen Rückstande nachweisen. Wegen der Ausmittlung von Chromoxyd, welches ich auch spurweise in der Soda gefunden habe, verweise ich auf den Art. „Kalium oxyd. carb."

Um den Gehalt an reinem kohlensaurem Natron in der käuflichen Soda zu ermitteln, verfahre man gerade so wie bei der Potasche. 100 Gran krystallisirtes reines kohlensaures Natron werden durch eine Auflösung von 52 Gran Weinsteinsäure in 448 Gran Wasser, und 100 Gran wasserfreies reines kohlensaures Natron durch eine Auflösung von 141 Gran Weinsteinsäure in 359 Gran Wasser gesättigt.

Natrium oxydatum bicarbonicum.

(Natrum carbonicum acidulum. Doppeltkohlensaures Natron.)

Formel: $(NaO + CO_2) + (HO + CO_2)$.

Bereitung. Das doppeltkohlensaure Natron wird auf ganz ähnliche Weise, wie das entsprechende Kalisalz, dargestellt. Da man gewohnt ist, dasselbe in Pulverform vorräthig zu halten, so tritt hier ein wesentlicher Vortheil in der Bereitung dadurch ein, dass man nicht nöthig hat, sich der Auflösung zu bedienen, sondern das trockne Salz selbst benutzen kann. Die krystallisirte (10 M.-G. Wasser enthaltende) Soda eignet sich indessen hierzu nicht, denn in dem Grade als sich doppeltkohlensaures Salz (welches nur 1 M.-G. Wasser behält) verflüssigt sich die Masse durch Freiwerden der übrigen 9 M.-G. Wasser. Am besten entspricht dem Zwecke die durch ihre Lockerheit ausgezeichnete, an der Luft (ohne Anwendung künstlicher Wärme) zerfallene Soda, welche beiläufig noch 3 M.-G. Wasser einschliesst.

Hat man daher Gelegenheit, die Kohlensäure aus gährenden Flüssigkeiten zu benutzen, so schütte man die zerfallene Soda 1 bis 2 Zoll hoch auf in hölzerne Rahmen gespannte Leinwand, stelle die Rahmen in die Nähe der Fässer und verfahre übrigens auf die in dem Artikel „Kalium oxyd. bicarb.“ angegebene Weise.

Bei Anwendung des kohlensauren Kalks zur Erzeugung der Kohlensäure verbinde man die in die Flasche *f* reichende Mündung der (möglichst weiten) Glasröhre *e* mit einem Stück Leinwand, führe sie bis beinahe auf den Boden der (noch leeren) Flasche, schütte hierauf durch den andern (nachher mit der Blase zu verschliessenden) Tubus derselben so viel zerfallene Soda hinein, dass die Flasche beinahe ganz angefüllt wird, und verfahre mit dem Hinzuleiten von Kohlensäure u. s. w. gleichfalls wie dort.

Die auf die eine oder andere Weise mit Kohlensäure gesättigte, theilweise zusammengesinterte Salzmasse zerreibe man, lasse sie an der Luft ausgebreitet so lange liegen, bis sie ganz trocken erscheint, und bewahre sie in verschlossenen Gläsern auf.

Enthielt die angewandte Soda fremde (gewöhnlich salz- oder schwefelsaure) Salze, so bleiben diese natürlich dem doppeltkohlensauren Natron beigemengt, können aber, ohne bedeutenden Verlust an letzterm, durch einfache Waschung mit kaltem Wasser vollständig entfernt werden. Hierzu kann die bei Kali

nitr. abgebildete Vorrichtung benutzt werden. Man stosse das Salz so fein als möglich, füge $^2/_3$ seines Gewichts reines Wasser hinzu, bringe den Brei in den Apparat, giesse von Zeit zu Zeit Wasser nach, und setze das Waschen so lange fort, bis eine Probe der abgelaufenen Flüssigkeit, nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure, weder durch salpetersauren Baryt, noch durch salpetersaures Silber eine Trübung mehr erleidet. Die breiige Masse wird auf flachen porcellanenen Schüsseln an der Luft getrocknet. — Ebenso verfährt man mit dem *käuflichen* doppeltkohlensauren Natron, wenn dasselbe nicht rein seyn sollte, und hat dabei den doppelten Vortheil, das Präparat auch von einem etwaigen Gehalte an einfach kohlensaurem Natron zu befreien.

Vorgang. Wie beim doppeltkohlensauren Kali. Das an der Luft zerfallene, noch 3 M.-G. Wasser enthaltende, einfach kohlensaure Natron sättigt sich, ohne aufgelöst zu seyn, vollständig mit Kohlensäure, bindet aber nunmehr nur noch 1 M.-G. Wasser chemisch, die andern beiden M.-G. Wasser bleiben in dem Apparate mit dem Salze gemengt, welches dadurch ein zusammengesintertes Ansehen bekommt, entweichen aber an der Luft vollständig. Damit die das Kohlensäuregas zuführende Glasröhre sich durch das Salzpulver nicht verstopfe, muss ihre Mündung durch Leinwand verschlossen werden, welche dem Gase den Durchgang gestattet, das Salz aber zurückhält. — Der Erfolg des Waschens beruhet auf dem Umstande, dass die fremden Salze, als: salzsaures, schwefelsaures, einfach kohlensaures Natron, weit leichter löslich sind, als das zweifach kohlensaure Natron.

Die Waschwässer werden zur Trockne abgedampft, wodurch das mit aufgelöste doppeltkohlensaure Natron in einfach kohlensaures verwandelt wird, und das Salz zu Zwecken, wo ein Gehalt von salz- und schwefelsaurem Natron nichts schadet, benutzt.

Prüfung. Das doppeltkohlensaure Natron bildet ein schneeweisses, geruchloses Pulver von milde salzigem, hintennach kaum laugenhaftem Geschmack. Es löst sich in 13 Theilen kaltem Wasser auf, verhält sich übrigens wie das doppeltkohlensaure Kali und wird auch ebenso wie dieses geprüft.

Natrium oxydatum chloricum.

(Chlorsaures Natron.)

Formel: $NaO + ClO_5$.

Bereitung. 3 Theile krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak und 5 Theile chlorsaures Kali löse man zusammen in einer porcellanenen Schale in 15 Theilen heissen Wassers auf, verdunste die Solution *im Wasserbade* unter beständigem Umrühren bis zur Consistenz eines dünnen Breies, bringe denselben nach dem Erkalten in einen geräumigen Glaskolben, übergiesse ihn mit seinem vierfachen Gewichte Weingeist von 80%, digerire einen Tag hindurch bei gelinder Wärme, filtrire und wasche die rückständige Salzmasse mit Weingeist aus. Sämmtliche geistige Flüssigkeiten versetze man mit dem vierten Theile ihres Gewichts Wasser, ziehe den Weingeist in einer Retorte ab, giesse die Solution in eine porcellanene Schale, verdünne sie mit ihrem gleichen Gewichte Wasser, setze 5 Theile zerriebenes krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, erhitze unter beständigem Umrühren im Wasserbade, verdünne, wenn das Ganze zu dick werden sollte und noch ein Geruch nach Ammoniak zu bemerken ist, wieder mit Wasser, und dampfe endlich zur Trockne ab. Das trockne Salz löse man in seinem doppelten Gewichte heissen Wassers und befördere die Auflösung zur Krystallisation, wobei man, wenn dieselbe stark alkalisch reagiren sollte, die nach ein- bis zweimaligem Anschiessen erhaltene Mutterlauge zu einer neuen Bereitung aufhebt. Die Ausbeute beträgt etwas mehr, als man schwefelsaures Ammoniak genommen hatte.

Das chlorsaure Natron lässt sich nicht, wie das chlorsaure Kali, durch Behandlung des kohlensauren Natrons mit Chlor rein gewinnen, weil das gleichzeitig und in grösster Menge entstehende Chlornatrium ziemlich gleiche Löslichkeit mit jenem besitzt. Auch ist an eine nur einigermaassen genügende Trennung beider Salze durch Weingeist nicht zu denken, ob sie gleich mehrseitig anempfohlen wird. Wenn man, auf die beim chlorsauren Kali angegebene Weise, 1 M.-G. Chlornatrium und 6 M.-G. Kalk oder 1 M.-G. kohlensaures Natron und 5 M.-G. Kalk mit Chlor behandelt, so bekommt man gar kein chlorsaures Natron, sondern die gebildete Chlorsäure bleibt an den Kalk gebunden und das entweder schon vorhandene oder während der Einwirkung des Chlors

entstandene Chlornatrium krystallisirt heraus. Es ist mithin einleuchtend, dass der günstige Erfolg bei der Darstellung des chlorsauren Kalis auf der Schwerlöslichkeit desselben beruht, und dass die entgegengesetzte Eigenschaft des chlorsauren Natrons jenem Verfahren geradezu hinderlich ist.

Die bisher meistentheils übliche Methode, das chlorsaure Natron zu bereiten, besteht darin, dass man saures weinsteinsaures Natron mit chlorsaurem Kali zersetzt, den dabei entstandenen schwerlöslichen Weinstein abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne abdampft, wieder in Wasser löst, filtrirt und krystallisirt. Man bekommt dadurch auf bequeme Weise ein Präparat von schönem Aeussern, allein mit etwas weinsteinsaurem Salz verunreinigt, welches sich durch Schwarzwerden in der Hitze und Verpuffung zu erkennen giebt.

Das Verfahren, die Chlorsäure aus dem chlorsauren Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure abzuscheiden und mit Natron zu sättigen, ist theuerer, als das im Eingange beschriebene, und liefert gleich dem vorigen ein kalihaltiges Präparat.

Vorgang. Wenn schwefelsaures Ammoniak und chlorsaures Kali in wässriger Lösung zusammen kommen, so erfolgt ein Austausch der Bestandtheile, und es bilden sich wiederum zwei auflösliche Salze, chlorsaures Ammoniak und schwefelsaures Kali.

1 M.-G. $NH_4O + SO_3 + HO$ und 1 M.-G. $KO + ClO_5$ bilden:

1 M.-G. $NH_4O + ClO_5$, 1 M.-G. $KO + SO_3$ u. 1 M.-G. HO.

938 Theile krystallisirtes schwefelsaures Ammoniak erfordern also 1533 Theile chlorsaures Kali. Die beiden neuentstandenen Salze lassen sich durch Weingeist, worin das schwefelsaure Kali unlöslich ist, trennen; bevor diess aber geschieht, muss der grösste Theil des Wassers entfernt werden. Ganz bis zur Trockne darf man nicht abdampfen, denn das chlorsaure Ammoniak würde sich dadurch, unter Zersetzung, theils verflüchtigen, theils in Salmiak verwandeln; die dabei auftretenden flüchtigen Produkte sind ausser Wasser: Chlor, Stickoxydul und Sauerstoff.

2 M.-G. $NH_4O + ClO_5$ bilden:

1 M.-G. $NH_4 + Cl$, 4 M.-G. HO, 1 M.-G. Cl, 1 M.-G. NO und 7 M.-G. O.

Selbst beim Abdampfen bis zu dem bezeichneten Punkte ist eine höhere Temperatur als die des Wasserbades sorgfältig zu vermeiden. Demungeachtet lässt sich die Zersetzung eines ge-

wissen Theils chlorsauren Ammoniaks nicht ganz umgehen, die aber bei den angegebenen Vorsichtsmaassregeln nur unbedeutend genannt werden kann. Die durch Behandeln der breiigen Masse mit Weingeist erhaltene Solution wird zur Wiedergewinnung des Weingeistes mit Wasser versetzt und destillirt, und die rückständige wässrige Lösung des chlorsauren Ammoniaks (die nun aus den oben angeführten Gründen ohne merkliche Zersetzung nicht weiter verdunstet werden kann) nach gehöriger Verdünnung durch kohlensaures Natron in der Wärme in chlorsaures Natron und flüchtiges kohlensaures Ammoniak umgewandelt.

1 M.-G. $NH_4O + ClO_5$ und 1 M.-G. $NaO + CO_2$ bilden:
1 M.-G. $NaO + ClO_5$ und 1 M.-G. $NH_4O + CO_2$.

Das aus 938 Theilen krystallisirtem schwefelsaurem Ammoniak und 1533 Theilen chlorsaurem Kali entstandene chlorsaure Ammoniak erfordert mithin 1788 Th. krystallisirte Soda. Wegen der in geringem Grade stattgefundenen, nicht zu verhindernden Zersetzung eines kleinen Theils vom chlorsaurem Ammoniak muss aber die stöchiometrische Menge der Soda um etwas verringert (auf 3 Theile schwefelsaures Ammoniak nur 5 Theile Soda genommen) werden, damit kein freies kohlensaures Natron zugegen bleibt. Die gegenseitige Austauschung der Bestandtheile des chlorsauren Ammoniaks und kohlensauren Natrons erfolgt nicht auf einmal, sondern nach und nach, und giebt sich durch den Geruch des entweichenden kohlensauren Ammoniaks zu erkennen. Um letzteres vollständig zu entfernen, wird zur Trockne verdunstet. Das Wiederauflösen und Krystallisiren des trocknen chlorsauren Natrons wäre eigentlich überflüssig, wenn man von der Form des Salzes absieht, denn das krystallisirte hat dieselbe Zusammensetzung, wie das eingetrocknete (ist gleichfalls wasserfrei). War aber, wegen nicht ganz genauer Befolgung der angegebenen Bereitungsmethode, ein grösserer Theil chlorsaures Ammoniak (durch Zersetzung) verloren gegangen, so wird die vorgeschriebene Menge Soda nicht vollständig in chlorsaures Natron verwandelt werden, mithin dem letztern etwas freies kohlensaures Natron beigemengt bleiben. In diesem Falle also erscheint die Krystallisation des Präparats nothwendig; das kohlensaure Natron bleibt dann, nebst ein wenig chlorsaurem Natron und Chlornatrium (entstanden aus dem durch freiwillige Zersetzung des chlorsauren Ammoniaks in der Hitze gebildeten und in die geistige Solution mit übergegangenen Salmiak) in der Mutterlauge.

Der wiedergewonnene Weingeist besitzt (wegen Zersetzung einer kleinen Menge chlorsauren Ammoniaks während der Destillation und Einwirkung des dabei auftretenden Chlors) gewöhnlich einen schwach chlorätherartigen Geruch und eine saure Reaction, lässt sich aber doch zu manchen Zwecken wieder benutzen, z. B. zur Darstellung des Spiritus salis dulcis.

Prüfung. Das chlorsaure Natron krystallisirt in farblosen, rhomboëdrischen und damit verwandten prismatischen Krystallen, welche geruchlos sind und einen milden salzigen, kühlenden Geschmack besitzen. An der Luft bleibt es unverändert; in der Hitze schmilzt es, entwickelt Sauerstoff und verwandelt sich endlich vollständig in Chlornatrium (s. Kali chloricum). Es löst sich in 4 Theilen kaltem und in gleichen Theilen kochendem Wasser; die Lösung reagirt neutral. Kalter Weingeist von 80% nimmt nur $^1/_{34}$ des Salzes, heisser mehr davon auf. Im Uebrigen verhält es sich wie das chlorsaure Kali. — Anhängendes Chlornatrium erkennt man an der durch salpetersaures Silber entstehenden weissen Trübung; Ammoniaksalz an dem auf Zusatz von Kalilauge sich entwickelnden Geruche; kohlensaures Natron an der alkalischen Reaction und dem beim Uebergiessen mit einer verdünnten Säure eintretenden Brausen.

Natrium oxydatum formicicum.

(Ameisensaures Natron.)

Formel: $NaO + C_2HO_3 = NaO + \bar{F}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reiner Ameisensäure (s. Acidum formicicum) versetze man so lange mit zerriebenem krystallisirtem kohlensaurem Natron, bis kein Aufbrausen mehr entsteht, und die Flüssigkeit nach gelindem Erwärmen nur noch eine schwachsaure Reaktion zeigt. 5 Theile Säure von 1,074 spec. Gewicht bedürfen 4 Theile Soda. Hierauf verdunste man in einer porcellanenen Schale unter Umrühren bei gelinder Wärme zur Trockne, und bringe das Salz noch warm in ein gut zu verschliessendes Glas. Es wird beinahe 2 Theile betragen.

Vorgang. Die Ameisensäure treibt aus der Soda die Kohlensäure und verbindet sich mit dem Natron.

1 M.-G. $NaO + CO_2$ und 1 M.-G. $\overline{F}$ bilden:

1 M.-G. $NaO + \overline{F}$ und 1 M.-G. CO_2.

1788 Theile krystallisirte Soda bedürfen also 464 Theile wasserfreie Ameisensäure oder 2190 Theile von 1,074 spec. Gewicht (worin 79 Proc. Wasser).

Prüfung. Das auf die angegebene Weise dargestellte ameisensaure Natron bildet ein weisses krystallinisches (aus rectangulären Tafeln und Säulen bestehendes), geruchloses, kühlendsalzig schmeckendes Pulver. An der Luft zieht es leicht Feuchtigkeit an und zerfliesst. In der Hitze schmilzt es und in noch höherer Temperatur zersetzt es sich, stösst Ameisensäure und aus der Zersetzung derselben entstandene brenzliche Produkte aus und hinterlässt kohlensaures Natron, gemengt mit Kohle. In Wasser löst es sich sehr leicht, etwas schwerer in Weingeist; die Lösungen reagiren neutral. — Ausser den etwa von der Soda herrührenden Verunreinigungen hat man bei diesem Salze auf einen Gehalt von Essigsäure (aus der Ameisensäure) Rücksicht zu nehmen. Wird es mit seinem anderthalbfachen Gewichte Quecksilbersublimat in wässriger Lösung erhitzt, so darf die nach dem Kochen abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelammonium keine schwarze Trübung hervorbringen. Ameisensaures Natron und Quecksilbersublimat zersetzen sich nämlich gegenseitig in Chlornatrium und ameisensaures Quecksilberoxyd.

1 M.-G. $NaO + C_2HO_3$ und 1 M.-G. $HgCl$ bilden:

1 M.-G. $NaCl$ und 1 M.-G. $HgO + C_2HO_3$.

Das ameisensaure Quecksilberoxyd zerfällt aber in der Hitze sogleich wieder in metallisches Quecksilber, Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Wasser.

1 M.-G. $HgO + C_2HO_3$ zerfällt in:

1 M.-G. Hg, 1 M.-G. CO_2, 1 M.-G. CO und 1 M.-G. HO.

Zur Sicherheit, dass alles Quecksilbersalz zerlegt werde, muss das ameisensaure Natron im Ueberschuss vorhanden seyn.

Natrium oxydatum margarinicum et oleinicum.

(Sapo medicatus. Margarinsaures und ölsaures Natron, medicinische Seife.)

Formel der mit Baumöl bereiteten:

$$2\,(NaO + C_{36}H_{33}O_3) + (NaO + C_{34}H_{33}O_3).$$

Formel der mit Mandelöl bereiteten:

$$3\,(NaO + C_{36}H_{33}O_3) + (NaO + C_{34}H_{33}O_3).$$

Bereitung. 2 Theile reines Baumöl (Provençeröl) vermische man in einem porcellanenen oder steinzeugenen Geschirre mit 1 Theil frisch bereiteter Aetznatronlauge von 1,333 spec. Gewicht und lasse das Ganze unter fleissigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel bei gewöhnlicher Temperatur (im Winter in einem geheizten Zimmer) so lange stehen, bis es so steif geworden, dass es fast bröcklich erscheint. Eine Quantität von 7 Pfunden bedarf zu diesem Zwecke eines Zeitraums von ungefähr 8—10 Tagen. Soll die Seife schneller fertig werden, so muss man gelinde Digestionswärme anwenden. Hierauf erwärme man die Schale im Sandbade, setze, wenn ihr Inhalt während der Digestion zu sehr ausgetrocknet seyn und in Folge dessen nicht vollständig zu einem homogenen Brei zergehen sollte, etwas Wasser hinzu, giesse die weich und dickflüssig gewordene Masse in einen hölzernen, mit Schreibpapier ausgelegten Kasten 1—1½ Zoll hoch aus, zerschneide sie nach zweitägigem Stehen in der Kälte in längliche Stücke, setze dieselben zur vollständigen Austrocknung einer ganz mässigen Wärme aus, und bewahre sie an einem trocknen Orte auf. Die Ausbeute beträgt etwa um $^1/_{10}$ weniger als die angewandten Materialien wogen.

Die Bereitung ist ganz dieselbe, wenn, statt des Baumöls, Mandelöl genommen wird.

Einige Pharmakopöen verlangen das Aussalzen der Seife. Zur Ausführung dieser Operation erhitze man die fertige Seifenmasse mit ihrem dreifachen Gewichte Wassers, setze zu der dicklichen Solution eine concentrirte Auflösung von Kochsalz (auf 4 Theile Seifenmasse reicht 1 Theil Kochsalz hin), lasse das Gefäss unter beständigem Umrühren noch ein paar Minuten auf dem Feuer und stelle es dann in die Kälte. Nach vollständigem Erkalten sammle man die auf der Oberfläche aus-

geschiedene Seife auf einem dichten leinenen Seihetuche, wasche mit wenig kaltem Wasser nach, presse gut aus, bringe die bröckliche Masse in die zuvor gereinigte Schale zurück, erwärme, bis sie in einen homogenen Brei verwandelt ist, giesse denselben in Papierkapseln aus, und verfahre mit dem Austrocknen wie oben.

Vorgang. Das Baumöl ist ein Gemenge von ungefähr 70 Th. Oleïn und 30 Theilen Margarin. Das Oleïn ist eine Verbindung von 1 M.-G. Lipyloxyd ($C_6H_4O_2$) und 3 M.-G. Oelsäure ($C_{36}H_{33}O_3$), das Margarin eine Verbindung von 1 M.-G. Lipyloxyd mit 3 M.-G. Margarinsäure ($C_{34}H_{33}O_3$). Das Oleïn hat daher die Zahl $700 + 10240 = 10940$, das Margarin die Zahl $700 + 9790 = 10490$. 70 Theile Oleïn und 30 Theile Margarin entsprechen daher ohngefähr 2 M.-G. des erstern und 1 M.-G. des letztern. — Kommt Aetznatronlauge mit dem Baumöle zusammen, so vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur die stärkere Base (das Natron) mit den fetten Säuren, und die schwächere Base (das Lipyloxyd) wird ausgeschieden, verbindet sich aber in demselben Momente mit 4 M.-G. Wasser zu Oelsüss (Glycerin $= C_6H_8O_6$). Die neuen Natronverbindungen sind lösliche neutrale Salze, in welchen sich auf 1 M.-G. Säure 1 M.-G. Oxyd befindet.

2 M.-G. $C_6H_4O_2 + 3\,C_{36}H_{33}O_3$, 1 M.-G. $C_6H_4O_2 + 3\,C_{34}H_{33}O_3$, 9 M.-G. NaO und 12 M.-G. HO bilden:

6 M.-G. $NaO + C_{36}H_{33}O_3$, 3 M.-G. $NaO + C_{34}H_{33}O_3$ und 3 M.-G. $C_6H_8O_6$.

32330 Theile Baumöl bedürfen also 3492 Theile wasserfreies Natron oder 14550 Theile Aetznatronlauge von 1,333 spec. Gewicht (worin 24 Proc. Natron), oder 2 Theile Baumöl : $^9/_{10}$ Theile Lauge. Das im Eingange angegebene Verhältniss enthält etwas mehr Natronlauge, weil während der Einwirkung, die nach und nach erfolgt, eine kleine Portion des letztern durch die Kohlensäure der Luft in kohlensaures Natron verwandelt wird, mithin für den Seifenbildungsprocess verloren geht. — Das in Freiheit gesetzte Oelsüss bleibt der Seife beigemengt; ausserdem enthält sie, auch wenn sie ganz trocken erscheint, stets noch eine gewisse Menge (etwa $^1/_4$ ihres Gewichts) Wasser gebunden, daher die Ausbeute den Gewichten der Ingredienzien, Oel und Natronlauge, beinahe gleich kommt. Die übrige Manipulation bedarf keiner Erklärung.

Das Mandelöl enthält ebenfalls Oleïn und Margarin, aber von

letzterm weit weniger. Da das M.-G. des Oleïns von dem des Margarins nicht sehr verschieden ist, so bedarf das Mandelöl ebensoviel Natron als das Baumöl. Im Uebrigen verweise ich auf das oben Gesagte.

Das Aussalzen der Seife beruhet auf der Eigenschaft der letztern, in einer Auflösung von Kochsalz unlöslich zu seyn und hat zum Zweck, das Oelsüss, auch das etwa frei vorhandene Alkali zu entfernen; dafür kommt aber in die Seife eine kleine Menge Kochsalz, welche sich ohne Verlust ersterer nicht ganz wegwaschen lässt, denn reines Wasser wirkt auf die von der Salzlauge durch Koliren befreiete Seife sogleich lösend ein.

Prüfung. Die mit reinem Baumöl oder Mandelöl bereitete medicinische Seife ist eine weisse oder gelblichweisse, feste, homogene Masse von schwachem eigenthümlichem Geruche und unangenehmem, etwas scharfem, laugenartigem, aber keineswegs ätzendem Geschmack. An der Luft verändert sie sich nicht, in der Hitze schmilzt sie, in stärkerer zersetzt sie sich, verkohlt und hinterlässt ein Gemenge von kohlensaurem Natron und Kohle. Von Wasser und Weingeist wird sie leicht aufgelöst, die Lösungen reagiren alkalisch. Aether nimmt von der Seife selbst nur wenig, dagegen aus der unausgesalzenen alles Oelsüss auf, und hinterlässt in diesem Falle beim Verdunsten einen Rückstand, der deutlich süss schmeckt. Scheiden sich aus der wässrigen Lösung nach einiger Ruhe Oelaugen ab, so enthält die Seife freies Oel. Erfolgt die Lösung in Weingeist nicht vollständig, so ist der Rückstand, wenn er, nach vollständigem Auswaschen mit Weingeist, weiss, pulverig erscheint, sich in Wasser auflöst, und auf Zusatz von Säuren aufbraust, kohlensaures Natron. Dieses giebt sich auch schon dadurch zu erkennen, dass die Seife mit der Zeit mit einem weissen Pulver beschlägt. War die Seife nicht gut ausgetrocknet, so nimmt sie in einem verschlossenen Gefässe nach längerm Liegen einen unangenehmen ranzigen Geruch und eine dunklere Farbe an. Besitzt sie einen sehr ätzenden Geschmack, so enthält sie freies Aetznatron.

Natrium oxydatum nitricum.

(*Nitrum rhomboëdricum. Salpetersaures Natron, Rhomboëdrischer (fälschlich kubischer) Salpeter.*)

Formel: $NaO + NO_5$.

Bereitung. a) Bei dem billigen Preise des rohen (chilesischen) Natronsalpeters wird man fast nie in den Fall kommen, dieses Salz aus seinen Bestandtheilen zusammensetzen zu müssen. Da jene Waare in der Regel schon einen ziemlichen Grad von Reinheit besitzt (wenn sie unverfälscht zu uns gelangt), so genügt schon ein einmaliges Umkrystallisiren derselben. Zu diesem Behufe löse man 1 Theil Salz in einer porcellanenen Schale, oder, bei grössern Mengen, in einem blanken kupfernen Kessel, in $1^1/_4$ Theilen reinen Wassers durch Kochen auf, filtrire noch heiss in ein porcellanenes oder steinzeugenes Geschirr und stelle in die Kälte. Die nach ein oder mehrern Tagen angeschossenen Krystalle befreie man von der überstehenden Lauge, verdunste letztere zur Hälfte, lasse abermals krystallisiren, trockne sämmtliches Salz, auf Druckpapier ausgebreitet, in gelinder Wärme, und bewahre es in einem verschlossenen Gefässe auf.

b) Wenn kein natürlicher Natronsalpeter zu Gebote steht, so sättige man reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. mit reinem kohlensaurem Natron (auf 10 Th. jener Säure gebraucht man 7 Th. krystallisirte Soda), und befördere die Lauge wie oben zur Krystallisation. Die Ausbeute beträgt von 7 Theilen Soda 4 Theile.

Vorgang. a) Das rohe salpetersaure Natron enthält ausser etwas färbender (organischer) Materie, nur geringe Antheile Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und zuweilen Spuren von Jodverbindungen. Alle diese Verunreinigungen bleiben in der Mutterlauge.

Die nach zweimaliger Krystallisation restirende Mutterlauge wird zur Trockne verdunstet, und wenn sie nicht zu viel Chlorverbindungen enthält, zur Darstellung der Salpetersäure, oder zu Verpuffungen verwendet.

b) Die Salpetersäure treibt aus der Soda die Kohlensäure und verbindet sich mit dem Natron.

1 M.-G. NO_5 und 1 M.-G. $NaO + CO_2$ bilden:

1 M.-G. $NaO + NO_5$ und 1 M.-G. CO_2.

675 Theile wasserfreie Salpetersäure oder 2500 Theile von

1,20 spec. Gew. (worin 27 pCt. wasserfreie) bedürfen mithin 1788 Theile krystallisirtes (10 M.-G. Wasser enthaltendes) kohlensaures Natron.

Prüfung. Das salpetersaure Natron krystallisirt in farblosen stumpfen Rhomboëdern, welche geruchlos sind und einen scharfen kühlenden Geschmack besitzen. An der Luft ziehen sie Feuchtigkeit an, ohne jedoch (bei grössern Mengen) ganz zu zerfliessen, was nur bei kleinen Quantitäten und in sehr feuchter Atmosphäre geschieht. In der Hitze schmilzt das Salz und verhält sich dann wie das salpetersaure Kali. Es löst sich in 2 Theilen kalten und in weniger als gleichen Theilen kochenden Wassers, nicht in Weingeist, auf; die Lösung reagirt neutral. Eine Verwechselung mit salpetersaurem Kali (eine Verfälschung ist nicht anzunehmen, weil das Kalisalz theurer zu stehen kommt als das Natronsalz) giebt sich in der concentrirten Lösung leicht durch Weinsteinsäure kund, welche mit dem Kali schwerlöslichen Weinstein bildet. Kalk wird durch oxalsaures Ammoniak, Magnesia, nach Abscheidung des Kalks, durch phosphorsaures Ammoniak, Eisen durch Gerbesäure, Kupfer durch Kaliumeisencyanür oder Ammoniak, Salzsäure durch salpetersaures Silber, Jod durch Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz von Stärkekleister (s. Acid. nitricum) erkannt.

Natrium oxydatum phosphoricum.

(Natrum phosphoricum crystallisatum, Soda phosphorata. Basisch phosphorsaures Natron.)

Formel: $2\, NaO + HO + PO_5 + 24\, Aq.$

Bereitung. a) Aus den Knochen. In ein Gemisch von 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 25 Theilen Wasser, welches sich in einem bleiernen Kessel befindet, werden nach und nach unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel 6 Theile weissgebrannte und gepulverte Knochen eingetragen; hierauf setze man den Kessel über Feuer und unterhalte dasselbe unter fleissigem Durcharbeiten des Breies und Ersetzen des verdunsteten Wassers einen Tag lang. Die Masse wird nun mit noch ebensoviel Wasser, als man zum Verdünnen der Schwefelsäure genommen, verdünnt, auf einen Spitz-

beutel gegeben, und das Durchgelaufene so lange zurückgegossen, bis es klar läuft; nachdem die Masse möglichst vollständig abgetropft ist, wird der Rückstand gepresst, noch zweimal mit 40 Theilen Wasser vermengt, kolirt, und sämmtliche Flüssigkeiten in dem bleiernen Kessel bis auf ungefähr 12 Theile abgedampft. Nach 24stündiger Ruhe findet man die im Kessel befindliche Lauge von seidenglänzenden feinkrystallinischen Massen durchwebt; diese trennt man durch Leinwand von der Flüssigkeit, verdünnt letztere wieder mit 24 Theilen Wasser, erwärmt sie und setzt so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. 6 — 7 Theile krystallisirte Soda werden dazu ausreichen. Wenn das Ganze noch $^1/_2$ Stunde lang warm gehalten ist, und eine abfiltrirte Probe durch abermaliges Zutröpfeln von Sodalösung keine Trübung mehr erleidet, lasse man erkalten, filtrire nach dem Absetzen des Niederschlags und befördere die klare Lauge zur Krystallisation. Nach dem zweiten oder dritten Anschusse untersuche man die nun folgenden mit verdünnter Salzsäure auf kohlensaures Natron, und im Falle sie letzteres enthalten, hebe man dieselben zur nächsten Bereitung auf, wo man sie als kohlensaures Natron zur Präcipitation verwendet, oder krystallisire sie um. Die von kohlensaurem Natron freien Krystalle lasse man auf Druckpapier ausgebreitet an der Luft trocknen, und bewahre sie an einem kühlen Orte. Die Ausbeute beträgt etwas mehr, als Soda angewandt wurde.

b) Mittelst reiner Phosphorsäure. Das vorige Salz lässt sich nur mit bedeutendem Verluste durch Krystallisation so rein erhalten, dass es von jeder Spur Schwefelsäure und Kalk frei ist. Zu analytischen Zwecken stellt man dasselbe daher am besten folgendermaassen dar: Eine beliebige Menge reine flüssige Phosphorsäure erwärme man in einer porcellanenen Schale, und versetze sie unter Umrühren mit einem Glasstabe so lange mit zerriebenem reinem krystallisirtem kohlensaurem Natron, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und die saure Reaction sich in eine alkalische verwandelt hat. Auf 7 Theile Säure von 1,160 spec. Gew. bedarf man 6 Theile Soda. Die gesättigte Lauge stelle man zum Krystallisiren in die Kälte, befreie die nach ein oder mehreren Tagen entstandenen Krystalle von der überstehenden Flüssigkeit, dunste diese weiter ein, lasse das Salz auf Druckpapier ausgebreitet an der Luft trocknen, und bewahre es an

einem kühlen Orte auf. Es wird dem Gewichte der angewandten Phosphorsäure gleichkommen.

Vorgang. a) Die Theorie der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Knochenerde findet sich bereits bei der Phosphorsäure (S. 94) beschrieben. Das kohlensaure Natron fällt, gleich dem Ammoniak, aus der sauren Flüssigkeit (dem sauren phosphorsauren Kalke) unlöslichen basisch-phosphorsauren Kalk, und die Kohlensäure entweicht. Es findet also auch hier ein Verlust an Phosphorsäure statt, mithin beträgt die Ausbeute an phosphorsaurem Natron weniger, als der ganze Gehalt an Phosphorsäure in den Knochen erwarten liesse. Die geringe Menge des in der sauren Flüssigkeit stets noch befindlichen schwefelsauren Kalks wird gleichfalls zersetzt und veranlasst die Bildung von kohlensaurem Kalk, während andererseits schwefelsaures Natron entsteht. Endlich fällt auch die Magnesia der Knochenerde, und zwar als basisch kohlensaure Magnesia nieder. Damit die Kohlensäure vollständiger entweicht, muss die Flüssigkeit erwärmt werden; ein zweiter Nutzen des Erwärmens ist die vollständigere Präcipitation des Kalks. Zur Fällung des Kalks wird aber auch ein nicht unbedeutender Ueberschuss von Soda erfordert, wesshalb die letzten Anschüsse des phosphorsauren Natrons, nebst dem schwefelsauren Natron, kohlensaures Natron enthalten, und daher nicht mit den ersten vermengt werden dürfen.

b) Die Phosphorsäure treibt aus dem kohlensauren Natron die Kohlensäure und verbindet sich bei Ueberschuss von Soda mit dem Natron zu einem basischen Salze, in welchem das dritte M.-G. Base durch Wasser vertreten ist.

1 M.-G. PO_5, 2 M.-G. $NaO + CO_2$ und 25 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $2\,NaO + HO + PO_5 + 24\,Aq$ und 2 M.-G. CO_2.

900 Theile wasserfreie Phosphorsäure oder 3912 Theile von 1,160 spec. Gewicht (worin 23 Proc. wasserfreie Säure) erfordern also 3576 Theile krystallisirtes (10 M.-G. Wasser enthaltendes) kohlensaures Natron. Auch hier kann der letzte Anschuss möglicherweise kohlensaures Natron enthalten, muss daher in diesem Falle besonders aufgehoben werden.

Prüfung. Das basisch phosphorsaure Natron krystallisirt in wasserhellen schief rhombischen Säulen und Tafeln (Blättchen), die geruchlos sind und einen angenehm kühlend salzigen Geschmack besitzen. An der Luft verwittern sie bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, stärker in warmer Luft; noch mehr erwärmt

schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und hinterlassen 2 NO + HO + PO_5. Wird das nach dem Entweichen des Krystallwassers wieder trocken gewordene Salz zum Glühen erhitzt, so verliert es auch das basische Wasser und schmilzt zu einer klaren Masse, die beim Erkalten milchweiss wird. Das geglühete Salz ist nun stöchiometrisch-neutrales Salz = 2 NaO + PO_5, das sogenannte pyrophosphorsaure Natron, welches sich von dem gewöhnlichen (basischen) phosphorsauren Natron dadurch wesentlich unterscheidet, dass es mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag (2 AgO + PO_5) bildet, während das basische Salz einen eigelben (3 AgO + PO_5) giebt. — Das Präparat löst sich in 4 Theilen kalten und in 2 Theilen heissen Wassers, nicht in Weingeist, auf; die Lösung reagirt deutlich alkalisch. Entsteht beim Uebersättigen mit Salzsäure ein Brausen, so ist kohlensaures Natron zugegen. Giebt die angesäuerte Lösung beim Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas einen gelben Niederschlag, der sich in kohlensaurem Ammoniak leicht wieder auflöst, so deutet diess auf arsenige Säure, die von der Anwendung arsenhaltiger Schwefelsäure zur Aufschliessung der Knochenerde oder arsenhaltiger Phosphorsäure herrührt. Es muss hier übrigens bemerkt werden, dass eine derartige Verunreinigung mit Arsenik bei *richtiger Bereitung des Salzes aus dem sauren phosphorsauren Kalk* nicht vorkommen kann, weil sich mit dem basisch-phosphorsauren Kalke auch die arsenige Säure als Kalksalz niederschlägt. Schwefelsaures Natron wird in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung des phosphorsauren Natrons durch salpetersauren Baryt, Chlornatrium unter denselben Umständen durch salpetersaures Silber erkannt. Geringe Antheile salz- und schwefelsauren Natrons machen aber das Präparat zum medicinischen Gebrauche nicht verwerflich. Einen Rückhalt von Kalk entdeckt man durch neutrales oxalsaures Kali, und Magnesia, nach der Abscheidung des Kalks, durch Ammoniak. Zur Ausmittelung des Kalks darf man sich, wenn auch auf Magnesia geprüft werden soll, hier des oxalsauren Ammoniaks nicht bedienen, denn es würde dann die Magnesia (als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia) zugleich mitniederfallen. Schwefelammonium darf keine Veränderung hervorbringen; eine schwarze Trübung würde Eisen oder Kupfer verrathen, und im erstern Falle Gerbesäure einen blauen Niederschlag erzeugen.

Natrium oxydatum phosphoricum ammoniatum.

(Sal fusibilis urinae. Phosphorsaures Ammoniak-Natron.)

Formel: $NaO + NH_4O + HO + PO_5 + 8$ Aq.

Bereitung. Zu 13 Theilen reiner Phosphorsäure von 1,160 spec. Gewicht setze man in einer porcellanenen Schale nach und nach 6 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron, hierauf so viel ätzenden Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch wird (wozu 8 Theile hinreichen werden) und stelle die Schale ohne weiteres Verdunsten ihres Inhalts an einen kühlen Ort. Die nach ein bis mehreren Tagen angeschossenen Krystalle trenne man von der überstehenden Lauge, mache letztere, wenn sie sauer reagiren sollte, mit Aetzammoniak wieder alkalisch, verdunste zur Hälfte, lasse krystallisiren, und fahre so fort, bis alle Lauge in Salz verwandelt worden ist. Man trockne dasselbe, auf Druckpapier ausgebreitet, an der Luft und hebe es an einem kühlen Orte auf. Es wird gegen 8 Theile betragen.

Ist man im Besitz von reinem phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Ammoniak, so kann man auch das in Rede stehende Präparat durch Auflösen dieser beiden Salze in dem stöchiometrischen Verhältnisse und Krystallisiren darstellen. Zu diesem Behufe übergiesse man in einer porcellanenen Schale 11 Theile krystallisirtes phosphorsaures Natron und 4 Theile krystallisirtes phosphorsaures Ammoniak mit 16 Theilen reinen Wassers, erhitze zum Kochen und stelle, wenn die Salze aufgelöst sind, die Schale sogleich in die Kälte. Mit der Mutterlauge verfährt man, wie vorhin angegeben, d. h. sie wird, wenn sie saure Reaction zeigt, vor dem Eindampfen mit Ammoniak übersättigt. Die Ausbeute beträgt 11—12 Theile.

Das Verfahren, 6 Theile krystallisirtes phosphorsaures Natron mit 1 Theil Salmiak bis zum Auflösen zu erhitzen, und die nach dem Erkalten gebildeten Krystalle von der Mutterlauge (welche weggegossen wird) zu befreien, liefert ein unreines, chlorhaltiges Präparat.

Vorgang. Phosphorsäure von 1,160 spec. Gewicht enthält 23 Proc. wasserfreie Phosphorsäure. Kommt dieselbe in dem oben angegebenen Verhältniss mit kohlensaurem Natron zusammen, so

bildet sich, unter Entwicklung der Kohlensäure, saures phosphorsaures Natron.

1 M.-G. PO_5 und 1 M.-G. $NaO + CO_2$ bilden:
1 M.-G. $NaO + PO_5$ und 1 M.-G. CO_2.

900 Theile wasserfreie Säure oder 3912 Th. von 1,160 spec. Gewicht bedürfen also 1788 Th. krystallisirte Soda. Kommt nun noch Ammoniak im Ueberschuss hinzu, so entsteht ein basisches Salz, indem das zweite M.-G. Base vom Ammoniak (Ammoniumoxyd) und das dritte M.-G. vom Wasser repräsentirt wird. Die übrigen 8 M.-G. Wasser sind Krystallwasser.

1 M.-G. $NaO + PO_5$, 1 M.-G. NH_3 und 10 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $NaO + NH_4O + HO + PO_5 + 8$ Aq.

Auf 3912 Theile Säure von 1,160 und 2188 Theile Soda sind also 213 Theile reines Ammoniak oder 2130 Theile Liquor von 0,960 spec. Gewicht (worin gegen 90 Proc. Wasser) erforderlich. Die nach Gewinnung des ersten Krystallanschusses restirende Mutterlauge enthält noch viel Salz aufgelöst; dampft man sie aber ohne Weiteres ein, so bekommt man einen dicken sauren Sirup, aus dem in der Regel nichts mehr heraus krystallisirt. Diese Erscheinung beruht darauf, dass die Auflösung des Doppelsalzes in der Hitze fortwährend Ammoniak ausstösst, und sich zum Theil wieder in saures phosphorsaures Natron verwandelt. Diesem zuvorzukommen, muss die Lauge durch neuen Zusatz von Ammoniak stets alkalisch gehalten werden, widrigenfalls man einen nicht unbedeutenden Theil des Doppelsalzes verlieren würde.

Phosphorsaures Ammoniak und phosphorsaures Natron vereinigen sich geradezu, unter Abscheidung einer gewissen Menge Wassers, zum Doppelsalz.

1 M.-G. $2\,NH_4O + HO + PO_5$ und 1 M.-G. $2\,NaO + HO + PO_5 + 24$ Aq. bilden:
2 M.-G. $NaO + NH_4O + HO + PO_5 + 8$ Aq.
und 8 M.-G. HO.

1662 Theile krystallisirtes phosphorsaures Ammoniak erfordern also 4492 Theile krystallisirtes phosphorsaures Natron. —

Phosphorsaures Natron und Salmiak zersetzen sich gegenseitig in der Art, dass 1 M.-G. Natron seinen Sauerstoff an das Ammonium des Salmiaks abgiebt, das dadurch gebildete Ammoniumoxyd die Stelle des Natrons einnimmt, und das aus der Vereinigung des Natriums mit dem Chlor entstandene Kochsalz sich nebst einer Portion Wasser ausscheidet.

1 M.-G. $2 NaO + HO + PO_5 + 24$ Aq.
und 1 M.-G. $NH_4 + Cl$ bilden:
1 M.-G. $NaO + NH_4O + HO + PO_5 + 8$ Aq.,
1 M.-G. NaCl und 16 M.-G. HO.

4492 Theile phosphorsaures Natron erfordern also 668 Th. (oder beinahe $^1/_6$) Salmiak. Es ist leicht einzusehen, dass die letzten Antheile Kochsalz nur durch Umkrystallisiren, also mit Verlust des Präparats, entfernt werden können, daher die beiden ersten Methoden den Vorzug verdienen.

Prüfung. Das phosphorsaure Ammoniak-Natron krystallisirt in ansehnlichen, wasserhellen, schief rhombischen Tafeln, welche geruchlos sind und einen stechenden, kühlend salzigen, hintennach ammoniakalischen Geschmack besitzen. In warmer Luft verwittern sie etwas; in der Hitze schmelzen sie, verlieren ihr Wasser und Ammoniak und hinterlassen ein klares farbloses Glas von saurem phosphorsaurem Natron $= NaO + PO_5$, welches beim Erkalten klar bleibt, aber, der Luft ausgesetzt, nicht trocken bleibt wie das neutrale phosphorsaure Natron $= 2 NaO + PO_5$ (der Glührückstand von krystallisirtem phosphorsaurem Natron), sondern nach und nach Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Wasser löst von dem Salze bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_6$, im Kochen aber sein gleiches Gewicht auf; die Auflösung reagirt alkalisch. Vom Weingeist wird es nicht aufgenommen. In der mit Salpetersäure übersättigten Lösung giebt sich eine Verunreinigung mit Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt und Salzsäure durch salpetersaures Silber zu erkennen.

Natrium oxydatum pyro-phosphoricum ferratum liquidum.

(Liquor Natri pyro-phosphorici ferrati. Aufgelöstes pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natron.)

Formel der reinen Verbindung:
$$2 (2 NaO + PO_5) + (2 Fe_2O_3 + 3 PO_5).$$

Bereitung. 1 Theil reine Eisenfeile verwandle man auf die in dem Artikel „Ferrum sesquichloratum“ angegebene Weise in Eisenchlorid, verdünne die zum Sirup verdunstete Solution

wieder mit der fünffachen Menge Wasser, setze 10 Theile wasserfreies pyrophosphorsaures Natron hinzu, und dann noch so viel destillirtes Wasser, dass alles 480 Theile beträgt.

Vorgang. Ueber den Process der Bereitung des Eisenchlorids giebt der betreffende Artikel die nöthige Erklärung. Das pyrophosphorsaure Natron erhält man, wie bereits in dem Artikel „Natrium oxyd. phosph." S. 597 angegeben ist, durch Glühen des gewöhnlichen, in der Wärme ausgetrockneten phosphorsauren Natrons. Das pyrophosphorsaure Natron verbindet sich mit dem pyrophosphorsauren Eisenoxyde zu einem äusserst leicht löslichen Doppelsalze, welches im festen Zustande nach der Formel

$$2\,(2\,NaO + PO_5) + (2\,Fe_2O_3 + 3\,PO_5) + 7\,HO$$

zusammengesetzt ist. Um vermittelst des Eisenchlorids diese leicht lösliche Verbindung herzustellen, bedarf man natürlich mehr phosphorsaures Natron, weil Chlornatrium als Nebenprodukt auftritt.

5 M.-G. $2\,NaO + PO_5$ und 2 M.-G. Fe_2Cl_3 bilden:
1 M.-G. $2\,(2\,NaO + PO_5) + (2\,Fe_2O_3 + 3\,PO_5)$ und
6 M.-G. NaCl.

Auf 4058 Theile Eisenchlorid (entsprechend 1400 Theilen metallischem Eisen) wären also 8380 Theile wasserfreies pyrophosphorsaures Natron erforderlich. Aber, wenn man in diesem Verhältnisse die Lösungen von Eisenchlorid und pyrophosphorsaurem Natron zusammenbringt, so entsteht ein beträchtlicher weisser Niederschlag von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd, der erst dann vollständig verschwindet, wenn auf 1 Gewichtstheil aufgelösten Eisens 10 Gewichtstheile pyrophosphorsaures Natron, mithin über 3 M.-G. dieses Salzes mehr hinzugekommen sind, als obiges Schema enthält.

Prüfung. Die auf die angegebene Weise bereitete Solution enthält die Eingangs aufgeführte chemische Verbindung von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd-Natron nebst einer gewissen Menge freiem pyrophosphorsaurem Natron und Chlornatrium. In 1 Unze befindet sich genau 1 Gran Eisen. Sie ist eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit, schmeckt schwach salzig, etwa wie abgestandenes Selterswasser, gar nicht eisenhaft und reagirt sehr schwach sauer. Die gewöhnlichen Reagentien auf Eisenoxyd geben dasselbe in dieser Solution entweder gar nicht oder nur durch schwache Andeutungen zu erkennen.

Natrium oxydatum subsulphurosum.

(Unterschwefligsaures Natron.)

Formel: $NaO + S_2O_2 + 5\,HO$.

Bereitung. 6 Theile zerfallenes und in der Wärme vollständig ausgetrocknetes schwefelsaures Natron vermenge man innig mit $2^1/_2$ Th. feingepulverter Holzkohle, drücke das Gemenge in einen Graphit- oder hessischen Tiegel ein, decke einen Ziegelstein darauf, befestige denselben mit Draht, und verstreiche die Fugen bis auf eine kleine Oeffnung mit Lehm. Nachdem der Kitt getrocknet ist, stelle man den Tiegel auf einen Ziegelstein in einem gut ziehenden Windofen, erhitze ihn durch umgelegte Kohlen anfangs gelinde, verstärke aber nach Verlauf einer halben Stunde das Feuer bis zum starken Rothglühen, und unterhalte diess wenigstens 1 Stunde lang ununterbrochen. Damit die Zersetzung des schwefelsauren Natrons vollständig erfolge, betrage die Menge desselben in einem Tiegel nicht über 1 Pfund. Nach vollständigem Erkalten des Tiegels zerreibe man den zusammengesinterten Inhalt desselben, löse ihn in 24 Theilen Wasser auf, trenne die ausgeschiedene Kohle durch Filtriren, wiege von der Solution $^1/_{24}$ ab, und leite in die übrigen $^{23}/_{24}$ so lange gewaschenes schwefligsaures Gas — welches man auf die in dem Artikel „Acidum sulphurosum" angegebene Weise aus 1 Theil frischgeglühter, gröblich gestossener Holzkohle und 8 Theilen conc. Schwefelsäure entwickelt —, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe durch salpetersaure Silberlösung nicht mehr schwarz, sondern rein weiss getrübt wird. 1 Theil Kohle und 8 Theile Schwefelsäure werden diesen Zweck erfüllen. Während dem Einströmen der schwefligen Säure muss die Solution durch Wasser, Schnee oder Eis abgekühlt werden. Nun entferne man sogleich das Entwicklungsgefäss, filtrire die Flüssigkeit, setze ihr das bei Seite gestellte $^1/_{24}$ hinzu, verdunste in einer porcellanenen Schale bei gelinder Wärme zum Sirup, und stelle in die Kälte. Sollte nach mehrtägiger Ruhe noch kein Salz heraus krystallisirt seyn, so müsste die Lauge abermals kurze Zeit gelinde erwärmt werden. Mitunter ereignet es sich dann, dass der grösste Theil des Salzes in der Kälte zu einer Masse erstarrt. Das in einzelnen Krystallen oder als compakte krystallinische Masse ausgeschiedene Salz trenne man von

der Mutterlauge und verdunste letztere weiter. Sämmtliches Salz trockne man, auf Druckpapier ausgebreitet, an der Luft oder in ganz gelinder Wärme, und bewahre es in einem verschlossenen Glase auf. Es wird 9 Theile wiegen.

Unterschwefligsaures Natron lässt sich auch bereiten, wenn man das durch Glühen des schwefelsauren Natrons mit Kohle gebildete Schwefelnatrium im feinzerriebenen Zustande der Luft aussetzt; allein es ist dann mit kohlensaurem Natron verunreinigt (s. Kalium sulphuratum).

Vorgang. Die Kohle entzieht dem schwefelsauren Natron in der Glühhitze allen Sauerstoff und verbindet sich damit, wenn sie im Ueberschuss vorhanden ist, zu Kohlenoxydgas, während Schwefelnatrium als eine dunkelgelbe Masse zurückbleibt.

1 M.-G. $NaO + SO_3$ und 4 M.-G. C bilden:

1 M.-G. NaS und 4 M.-G. CO.

888 Theile getrocknetes schwefelsaures Natron erfordern also 300 Theile reinen Kohlenstoff, wegen der Unreinheit der Holzkohle muss aber etwas mehr genommen werden; der Ueberschuss schadet nicht und wird hernach beim Auflösen durch Filtration getrennt. Das an der Luft nach und nach zerfallene und dann erst in der Wärme vollständig ausgetrocknete Glaubersalz verdient, wegen seiner Lockerheit, den Vorzug vor dem durch unmittelbares Erhitzen der Krystalle bereiteten. Wird in die Auflösung des durch das Glühen erhaltenen Schwefelnatriums schweflige Säure geleitet, so bildet sich zuerst, unter Mitwirkung der Elemente des Wassers, schwefligsaures Natron und Schwefelwasserstoffgas;

2 M.-G. NaS, 2 M.-G. SO_2 und 2 M.-G. HO bilden:

2 M.-G. $NaO + SO_2$ und 2 M.-G. HS;

das weiter hinzuströmende schwefligsaure Gas setzt sich aber mit dem Schwefelwasserstoff in Schwefel und Wasser um,

1 M.-G. SO_2 und 2 M.-G. HS bilden:

3 M.-G. S und 2 M.-G. HO,

und von diesen in Freiheit gesetzten 3 M.-G. Schwefel nimmt das schwefligsaure Natron 2 M.-G. auf, während 1 M.-G. Schwefel niederfällt.

2 M.-G. $NaO + SO_2$ und 3 M.-G. S bilden:

2 M.-G. $NaO + S_2O_2$ und 1 M.-G. S.

Das aus 1776 Theilen (2 M.-G.) wasserfreiem schwefelsaurem Natron entstandene Schwefelnatrium bedarf also 1200 Theile wasserfreie schweflige Säure, welche von 1500 Theilen wasser-

freier Schwefelsäure oder 1838 Theilen des einfachen Hydrats durch die Behandlung mit Kohle (s. Acid. sulphurosum) geliefert werden. Dass der Process wirklich in der angeführten Weise, und nicht nach dem einfachern Schema

2 M.-G. NaS und 3 M.-G SO_2 bilden:

2 M.-G. $NaO + S_2O_2$ und 1 M.-G. S

vor sich geht; erhellet deutlich aus der namhaften Menge entweichenden Schwefelwasserstoffs, und der durch diesen Verlust bedingten geringen Menge niederfallenden Schwefels. Wenn nun auch, wie man sieht, ein nicht unbeträchtlicher Theil Schwefelwasserstoff der zersetzenden Einwirkung der schwefligen Säure entgeht, so hat diess doch auf die Güte des Präparats, d. h. auf die vollständige Umwandlung des Schwefelnatriums in unterschwefligsaures Natron keinen nachtheiligen Einfluss, denn der (freilich in geringerer Menge als die Theorie angiebt) sich abscheidende Schwefel beweist, dass mehr Schwefel vorhanden war, als das schwefligsaure Natron aufnehmen konnte.

Die vorgeschriebene Prüfung mit salpetersaurem Silber lässt genau den Zeitpunkt erkennen, wann mit dem Einleiten der schwefligen Säure aufgehört werden muss; so lange nämlich noch eine Spur Schwefelnatrium zugegen ist, färbt sich die Silbersolution (durch Bildung von Schwefelsilber) schwarz, und erst, wenn alles Schwefelnatrium in unterschwefligsaures Salz verwandelt worden, tritt eine weisse Trübung von unterschwefligsaurem Silber ein, die durch ein Uebermaass des Natronsalzes wieder verschwindet. Nach dem Abfiltriren des Schwefels wird der Solution, vor dem Abdampfen zur Krystallisation, das einstweilen bei Seite gesetzte $^1/_{24}$ der Schwefelnatriumlösung zugesetzt, um das unterschwefligsaure Natron vor der leicht eintretenden Zersetzung in der Hitze und der oxydirenden Einwirkung der Luft zu schützen. Würde man nämlich die Solution ohne diese Vorsicht verdunsten, so zerfiele ein Theil des unterschwefligsauren Natrons zunächst in schwefligsaures Natron und Schwefel:

1 M.-G. $NaO + S_2O_2$ = 1 M.-G. $NaO + SO_2$ u. 1 M.-G. S,

und das gebildete schwefligsaure Natron verwandelte sich durch Anziehen von Sauerstoff aus der Luft nach und nach in schwefelsaures Natron. So aber wirkt der Sauerstoff der Luft vorerst auf die leichter oxydirbare Verbindung, das Schwefelnatrium, und verwandelt dieses selbst in unterschwefligsaures Natron. Mehr als $^1/_{24}$ freies Schwefelnatrium darf aber die einzudampfende So-

lution nicht enthalten, denn sonst bleibt ein Theil des erstern als solches vorhanden, und verunreinigt das Salz. Die Auflösung muss wegen der Leichtlöslichkeit des unterschwefligsauren Natrons, ziemlich weit eingeengt werden.

Prüfung. Das unterschwefligsaure Natron krystallisirt in wasserhellen, geraden, rectangulären, platten Säulen, wird aber häufig als eine compakte krystallinische Masse erhalten. Es ist geruchlos und schmeckt milde salzig, etwas hepatisch. An der Luft bleibt es trocken, in warmer verwittert es ein wenig. In der Hitze schmilzt es, stösst Wasserdämpfe und Schwefelwasserstoff aus, wird hierauf wieder trocken, geräth in der Glühhitze abermals in Fluss, Schwefel sublimirt sich, und im Rückstande bleibt eine beim Erkalten dunkelgelbe, hepatisch riechende und schmeckende Masse. Der Schwefelwasserstoff verdankt seine Entstehung der Zersetung eines Theils Wasser durch einen Theil des unterschwefligsauren Natrons, wodurch letzteres zugleich in schwefelsaures Natron verwandelt wird.

1 M.-G. $NaO + S_2O_2$ und 1 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $NaO + SO_3$ und 1 M.-G. HS.

Weiterhin zerfällt aber der grössere Theil der unterschwefligsauren Natrons in schwefelsaures Natron, Schwefelnatrium und freien Schwefel.

4 M.-G. $NaO + S_2O_2$ bilden:
3 M.-G. $NaO + SO_3$, 1 M.-G. NaS und 4 M.-G. S.

In weniger als seinem gleichen Gewichte kalten Wassers löst es sich auf, nicht aber in Weingeist; die Lösung reagirt alkalisch. Salpetersaures Silber erzeugt darin einen weissen flockigen Niederschlag von unterschwefligsaurem Silber, der von einem Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons mit der grössten Leichtigkeit aufgelöst wird. Sieht der Niederschlag nicht ganz weiss, sondern grau oder gar schwarz aus, so enthält er auch Schwefelsilber, und zeigt an, dass dem unterschwefligsauren Natron Schwefelnatrium anhängt. Die Beobachtung der Farbe des Niederschlags muss aber *sogleich* nach dem Zusatz des Silbersalzes geschehen, denn der anfangs schneeweisse Niederschlag nimmt allmählig eine gelbe, braune und endlich schwarze Farbe an, indem er in Schwefelsilber und freie Schwefelsäure zerfällt.

1 M.-G. $AgO + S_2O_2$ bildet:
1 M.-G. AgS und 1 M.-G. SO_3.

Entsteht in der Auflösung des unterschwefligsauren Natrons durch Essigsäure ein Brausen, so enthält sie kohlensaures Natron, und bringt Chlorbaryum in der angesäuerten Flüssigkeit einen weissen Niederschlag hervor, so ist schwefelsaures Natron zugegen.

Natrium oxydatum sulphuricum.

(Sal mirabilis Glauberi. Schwefelsaures Natron, Glaubersalz.)

Formel: $NaO + SO_3 + 10\ HO$.

Bereitung. Das schwefelsaure Natron wird bei chemischen Arbeiten so häufig als Nebenprodukt gewonnen, z. B. bei der Bereitung der Salzsäure, Salpetersäure, bei Präcipitationen schwefelsaurer Metallsalze durch kohlensaures Natron u. s. w., dass man niemals in den Fall kommen wird, es aus seinen Bestandtheilen direct darzustellen, erfordert aber häufig noch eine besondere Behandlung, um als reines, neutrales Salz verwendet werden zu können. So sind die Rückstände von der Destillation der Salzsäure, Salpetersäure, kein neutrales, sondern saures schwefelsaures Natron. Um diese überschüssige Säure zu entfernen, würde ein ähnliches Verfahren wie beim schwefelsauren Kali, nämlich Abstumpfen durch kohlensaures Natron, viel zu theuer kommen. Das Einfachste wäre die Calcination des sauren Salzes; in Apotheken aber, wo man zu einer solchen Arbeit nicht eingerichtet ist, muss man anders und zwar folgendermaassen verfahren:

In einem irdenen Hafen, oder, bei grössern Mengen, in einem hölzernen Fasse löse man das saure schwefelsaure Natron in der zehnfachen Menge Wassers auf, setze in kleinen Portionen so lange mit Wasser zum Brei angeriebenen Aetzkalk hinzu, bis eine nach jedesmaligem anhaltendem Umrühren herausgenommene Probe das Lackmuspapier nicht mehr röthet. Das Eintragen des Kalks darf nicht zu schnell geschehen, denn er verbindet sich nicht auf einmal, sondern nach und nach mit der Säure, und was man zuviel, d. h. mehr als zur Abstumpfung der sauren Reaction nöthig ist, davon hinzugesetzt hat, verliert man am Glaubersalz. Nach geschehener Sättigung lasse

man absetzen, dekantire die überstehende Flüssigkeit, bringe den weissen Satz auf einen Spitzbeutel, und wasche ihn, wenn die anhängende Lauge möglichst vollständig abgetropft ist, so lange mit heissem Wasser aus, bis das Ablaufende nicht mehr merklich salzig schmeckt. Sämmtliche Flüssigkeiten koche man in einem bleiernen oder auch blanken kupfernen Kessel so weit ein, bis eine Probe beim Erkalten Spuren von Krystallisation zeigt, filtrire hierauf noch heiss und überlasse das Filtrat einen oder mehrere Tage lang an einem kühlen Orte der Ruhe. Die nach dieser Zeit gebildeten Krystalle befreie man von der Mutterlauge, und verdunste diese abermals. Der erste, auch wohl der zweite Anschuss ist gewöhnlich ganz rein, die folgenden aber sind in der Regel gelblich gefärbt und müssen umkrystallisirt werden. Sämmtliches Salz setze man in mit Löschpapier ausgelegten Sieben der Luft aus, bis es trocken ist und bewahre es an einem kühlen Orte, am besten im Keller, auf.

Die braune Mutterlauge wird zur Trockne verdunstet, und der Rückstand als wasserfreies schwefelsaures Natron zu solchen Zwecken verwendet, wo eine geringe Färbung und Verunreinigung mit schwefelsaurem Kalk keinen Nachtheil bringt.

Vorgang. Wenn saures schwefelsaures Natron mit Kalk gesättigt wird, so entsteht schwer löslicher schwefelsaurer Kalk, welcher als wasserhaltiges Salz $= CaO + SO_3 + 2HO$ grösstentheils niederfällt, während das neutrale schwefelsaure Natron nebst einer geringen Menge Gyps aufgelöst bleibt. Beim Verdampfen scheidet sich der letztere immer mehr aus und wird durch Filtriren getrennt. Man hat nicht zu befürchten, dass beim Herauskrystallisiren des Glaubersalzes auch Gyps mit niederfällt (s. S. 266).

Prüfung. Das neutrale schwefelsaure Natron krystallisirt in ansehnlichen, wasserhellen, schief rhombischen gestreiften Säulen, welche geruchlos sind und einen fade salzigen, kühlend bitterlichen Geschmack besitzen. An der Luft beschlagen sie, durch Verlust von Wasser, ziemlich schnell mit einem weissen lockern Pulver von wasserfreiem schwefelsaurem Natron, und zerfallen endlich ganz. In der Hitze schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und hinterlassen nach Verlust des letztern eine trockne Masse, die im Glühen wiederum vollständig flüssig wird, ohne sich zu zersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz in 3 Theilen Wasser, bei einer Wärme von $+ 33^0$ C. aber schon

in weniger als seinem halben Gewichte; die Auflösung reagirt neutral. Weingeist greift es nicht an. Entsteht in der Lösung durch Ammoniak ein weisser Niederschlag, der in Salmiak löslich ist, so besteht er aus Magnesia; löst er sich nicht in Salmiak, wohl aber in Aetzkalilauge, so ist er Thonerde, und erfolgt in beiden Fällen keine vollständige Lösung, so sind beide Basen vorhanden. Bringt oxalsaures Ammoniak eine Trübung hervor, so rührt dieselbe von Kalk her. Entwickelt Kalilauge einen ammoniakalischen Geruch, so ist ein Ammoniaksalz (Ammoniakalaun) vorhanden. Salzsaure Salze werden durch salpetersaures Silber, Eisen durch Gerbesäure, Kupfer durch Kaliumeisencyanür oder einen blanken Eisenstab, auf welchen sich das Kupfer niederschlägt, nachgewiesen.

Natrium oxydatum sulphuricum acidum.

(*Natrum bisulphuricum. Saures oder doppeltschwefelsaures Natron.*)

Formel: $(NaO + SO_3) + (HO + SO_3) + 3\ HO$.

Bereitung. Wenn der Rückstand von der Destillation der Salzsäure aus Kochsalz oder der Salpetersäure aus Natronsalpeter als doppeltschwefelsaures Natron benutzt werden soll, so müssen jene Salze mit 2 M.-G. Schwefelsäure zersetzt worden seyn. Auch ist es, wie beim sauren schwefelsauren Kali, nothwendig, dass diese Rückstände, nach beendigter Destillation, in der Retorte bis zum Schmelzen erhitzt werden, um die letzten Spuren Salzsäure oder Salpetersäure auszutreiben. Das Salz muss in einem verschlossenen Glase aufbewahrt werden.

Durch directe Synthese erhält man das Salz, wenn man in einem bleiernen oder porcellanenen Geschirr 10 Theile krystallisirtes (oder $4\frac{1}{2}$ Theile wasserfreies) schwefelsaures Natron in 12 Theilen heissen Wassers auflöst, 3 Theile concentrirte Schwefelsäure hinzusetzt, und das Ganze unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel (zuletzt jedenfalls in Porcellan) zur Trockne bringt.

Bei der Darstellung dieses Salzes in Krystallen (welche, ausser dem Hydratwasser des zweiten M.-G. Schwefelsäure, noch

3 M.-G. Krystallwasser enthalten) tritt derselbe Umstand ein, wie bei der Krystallisation des doppeltschwefelsauren Kalis. Zuerst nämlich schiesst neutrales schwefelsaures Natron, und erst, wenn die Lauge bedeutend mehr als 2 M.-G. Säure enthält, zweifach schwefelsaures Natron an. Auch die Krystalle sind vor dem Zutritt der Luft sorgfältig zu verwahren.

Vorgang. Ueber die Bildung des doppeltschwefelsauren Natrons aus dem Kochsalz und salpetersauren Natron enthalten die Artikel „Acidum muriaticum" und „Acidum nitricum" die nöthigen Aufschlüsse. — Kommt zu 1 M.-G. neutralem schwefelsaurem Natron noch 1 M.-G. Schwefelsäure, so entsteht zweifach schwefelsaures Natron; 2015 Theile des erstern im krystallisirten oder 890 Theile im wasserfreien Zustande nehmen also 613 Theile Schwefelsäurehydrat auf.

Prüfung. Das doppeltschwefelsaure Natron erscheint als weisses krystallinisches Pulver oder in vierseitigen langzugespitzten Säulen, ist geruchlos und schmeckt sehr sauer. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst allmählig; hiebei zersetzt sich aber zu gleicher Zeit das Salz in neutrales und in freie Schwefelsäure, denn setzt man es, auf Druckpapier ausgebreitet, der Luft aus, so zieht sich eine sehr saure Flüssigkeit — freie Schwefelsäure und darin aufgelöstes neutrales Salz — in das Papier, und zuletzt bleibt auf demselben neutrales Salz liegen. Zu seiner Auflösung bedarf das Salz kaum 2 Theile kaltes und $^1/_2$ Th. heisses Wasser. Weingeist entzieht ihm das zweite M.-G. Säure und hinterlässt neutrales Salz. Etwaige Verunreinigungen werden, wie beim vorigen Präparate, ausgemittelt.

Oxyacanthinum.

(Oxyacanthin.)

Formel: ?

Bereitung. Die bei der Darstellung des Berberins (S. 243) erhaltene Mutterlauge verdünne man mit ihrer zwanzigfachen Menge Wassers, und setze so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, bis keine Trübung mehr erfolgt. Den bräunlichen flockigen Niederschlag befreie man von der anhängenden braunen Lauge durch Absetzen-

lassen, Dekantiren, Wiederanrühren mit frischem Wasser u. s. w., bis dasselbe beinahe farblos abläuft, bringe ihn dann auf ein Seihetuch und trockne ihn in gelinder Wärme. Die erdfarbige Masse reibe man fein, schütte das Pulver in eine Flasche mit weiter Oeffnung, giesse so viel Schwefeläther darauf, dass derselbe einige Finger breit über dem Pulver steht, verschliesse die Flasche mit einem Kork oder einer Blase, digerire unter öfterm Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage lang, colire, presse aus und behandle den Rückstand noch 1—2mal mit neuen Mengen Aether. Sämmtliche Auszüge gebe man, nachdem sie nöthigenfalls durch ruhiges Stehen und Filtriren von eingemengten Pulvertheilchen gereinigt worden, in eine Retorte, ziehe bei gelindester Wärme den Aether so weit ab, dass etwa $^1/_7$ — $^1/_8$ des Ganzen noch im Rückstande bleibt, nehme diesen mit Wasser, welches durch Salzsäure schwach angesäuert ist, auf, und verdunste die dadurch erhaltene gelbliche Solution in einer porcellanenen Schale zur Krystallisation. So lange noch weisse Krystallgruppen anschiessen, verdunste man die Mutterlauge weiter; wenn diese aber anfängt, ein gelbliches Salz abzusetzen, so löse man dasselbe wieder auf, füge die noch übrige Mutterlauge hinzu und behandle die Lösung mit frisch geglüheter Holzkohle, bis sie entfärbt ist. Nun löse man die zuerst erhaltenen Krystalle wieder auf, setze die entfärbte Lösung hinzu, verdünne mit reinem Wasser und präcipitire mit ätzendem Ammoniak. Den dadurch bewirkten weissen flockigen Niederschlag wasche man aus, sammle ihn auf einem Filter und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute ist sehr gering; ich bekam aus der Mutterlauge von der Bereitung des Berberins aus 350 Pfund frischer Berberiswurzelrinde nicht mehr als 13 Drachmen reines Oxyacanthin.

Vorgang. Das Oxyacanthin ist in der Berberis an eine Säure gebunden, vermöge deren es sich im Wasser auflöst. Es bleibt, nach der Abscheidung des Berberins, in der Mutterlauge und wird aus dieser durch kohlensaures Natron, welches ihm die Säure entzieht, als unlösliches kohlensaures Oxyacanthin niedergeschlagen. Gleichzeitig werden aber auch durch das kohlensaure Natron die vorhandenen (theils von der Berberis selbst, theils von dem zum Auskochen der Wurzel angewandten Brunnenwasser herrührenden) Kalk- und Magnesiasalze nebst einer bedeutenden Menge extractiver Materie gefällt, so dass man zur vollständigen Präcipitation der Mutterlauge wohl zehnmal mehr Soda bedarf, als zur

Fällung des Oxyacanthins allein erforderlich wäre. Durch Auswaschen des Niederschlags wird das anhängende extractive Berberin entfernt. Aether löst aus dem getrockneten Niederschlage fast nur das Oxyacanthin, nebst einer ganz geringen Menge färbender Materie auf, bietet daher das geeignetste Mittel zur Behandlung des erstern dar. Um das Alkaloid vollkommen rein zu erhalten, wird der Rückstand von der Destillation des ätherischen Auszugs in salzsaures Oxyacanthin verwandelt, das reine Salz herauskrystallisirt, die gefärbte Mutterlauge mit Kohle digerirt, die gereinigte Verbindung durch Ammoniak präcipitirt, und der entstandene Salmiak weggewaschen.

Prüfung. Das reine Oxyacanthin ist ein weisses, amorphes, geruchloses, höchst elektrisches Pulver, von bitterm, etwas beissendem Geschmack. Es krystallisirt schwierig; wenn man es aber, nach den Erfahrungen von Buchner jun., mit so viel Aether übergiesst, dass es sich nur zum Theil darin lösen kann, und die Masse längere Zeit stehen lässt, so bilden sich darin nach und nach eine Menge feiner Nadeln. Beim Erhitzen entwickelt es Wasserdämpfe, schmilzt dann, bräunt sich, stösst brenzliche ammoniakalische Produkte aus, entzündet sich und verbrennt endlich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Kaltes Wasser löst nur Spuren davon auf, kochendes etwas mehr; in Weingeist und Aether löst es sich leicht, die Lösungen reagiren alkalisch. Auch von Säuren wird es leicht aufgenommen, und bildet damit meistens warzenförmige Krystallgruppen; Gerbesäure schlägt aus denselben das Alkaloid in weissen Flocken nieder. Die geistige Lösung des Oxyacanthins bildet mit einer geistigen Lösung der Indigbittersäure einen reichlichen gelben Niederschlag, welcher sich nicht in Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure wohl aber in Salpetersäure, und zwar mit brauner Farbe, auflöst.

Palladium chloratum.

(Palladium muriaticum oxydulatum. Palladiumchlorür, salzsaures Palladiumoxydul.)

Formel: Pd + Cl.

Bereitung. Feinzerschnittenes metallisches Palladium löse man in einem Glaskolben in einer Mischung von 2

Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht und 1 Theil Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht durch warme Digestion auf (auf 1 Theil Metall bedarf man ohngefähr das Fünf- bis Sechsfache der Säuremischung), giesse die Solution in eine porcellanene Schale, verdunste sie unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, zuletzt bei ganz gelinder Wärme, zur Trockne und bringe das Salz noch warm in ein gut zu verschliessendes Glas. 1 Theil Palladium liefert beinahe 2 Theile Salz.

Vorgang. Das Palladium wird von der Salzsäure allein nicht angegriffen, von einem Gemisch derselben mit Salpetersäure, dem sogenannten Königswasser (s. Acid. molybdaen.) aber leicht aufgelöst.

3 M.-G. Pd, 3 M.-G. HCl und 1 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. PdCl, 3 M.-G. HO und 1 M.-G. NO_2.

1998 Theile Palladium erfordern also 5250 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht (worin 74 Proc. Wasser) und 2500 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht (worin 73 Proc. Wasser). Ein Ueberschuss beider Säuren zeigt sich aber nothwendig, weil während der Digestion eine Portion davon entweicht. — War das Palladium mit Silber legirt, wie es häufig im Handel vorkommt, so verwandelt sich das Silber in unlösliches Chlorsilber und muss vor dem Abdampfen durch Verdünnen der Solution und Filtriren beseitigt werden.

Prüfung. Das trockne Palladiumchlorür erscheint als eine dunkel rothbraune krystallinische Masse, die keinen Geruch, aber einen stark adstringirenden, scharf salzigen Geschmack besitzt. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einem rothbraunen Liquidum. In der Hitze entbindet es Chlor, geräth dann in Fluss und erstarrt beim Erkalten zu einer rothbraunen krystallinischen Masse, die ein Subchlorür = Pd_2Cl ist. Glühet man diess anhaltend, so entweicht alles Chlor und im Rückstande bleibt metallisches Palladium. Charakteristisch für das Palladium ist der schwarzbraune Niederschlag von Jodpalladium, den die Auflösungen seiner Salze mit Jodkalium geben. Bei grosser Verdünnung erfolgt nur eine dunkelbraune Färbung, aus der sich erst nach längerm Stehen der Niederschlag absondert.

Picrotoxinum.

(*Picrotoxin.*)

Formel: $C_{12}H_7O_5$.

Bereitung. Eine beliebige Menge Kokkelskörner wird durch Stossen und Absieben enthülst, nach Entfernung der Schalen gröblich gepulvert, in einem eisernen oder kupfernen Kessel erwärmt, und in einer zuvor erwärmten Presse so stark als möglich ausgepresst. Den rückständigen Kuchen zerkleinere man wieder durch Stossen, digerire das Pulver in einem Kolben, oder bei grössern Mengen in einer Destillirblase, mit seinem dreifachen Gewichte Weingeist von 80% 1 Tag lang, presse aus, behandle den Rückstand noch zweimal auf dieselbe Weise mit Weingeist, versetze die geistigen Tincturen mit $^1/_6$ ihres Volumens Wasser, ziehe den Weingeist ab, bringe den eingeengten Auszug in eine porcellanene Schale oder einen kupfernen Kessel und dampfe ihn, nach Zusatz einer angemessenen Menge gepulverter Holzkohle, zuletzt in sehr gelinder Wärme zur Trockne ein. Die trockne Masse pulvere man fein, ziehe sie in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur mit Aether dreimal aus, destillire von den ätherischen Tincturen, nach Zusatz von $^1/_6$ ihres Volumens Wasser, den Aether ab, erwärme die rückständige Flüssigkeit in einer porcellanenen Schale so lange gelinde, bis der ätherartige Geruch fast gänzlich verschwunden ist, und lasse erkalten. Das obenaufschwimmende, bald erstarrte Fett sondere man durch Filtration, wasche das Fett mit Weingeist von 60% nach und verdunste die Filtrate zur Krystallisation. Nachdem alles Picrotoxin in Krystallen angeschossen ist, presse man es zwischen Papier, löse es nochmals in seinem dreifachen Gewichte kochendem Weingeist von 80% und lasse krystallisiren. Die Ausbeute beträgt von 8 Pfund Beeren 1 bis $1^1/_2$ Unzen.

Vorgang. Das Picrotoxin befindet sich in dem fleischigen Theile der Kokkelskörner im freien Zustande; die Hülsen enthalten andere Bestandtheile (nach Pelletier ist darin ein Alkaloid, das *Menispermin*), müssen daher zuvor beseitigt werden. Durch das Pressen der Kerne entfernt man einen grossen Theil des darin enthaltenen Fettes, welches bei den folgenden Operationen des Ausziehens u. s. w. nur hindernd einwirken würde. Weingeist nimmt das Picrotoxin leicht und vollständig, ausserdem aber auch

farbigen Extractivstoff auf; um letztern wieder abzuscheiden, ist die Behandlung des geistigen (Behufs der leichtern Austrocknung und nachherigen feinern Zerreibung mit Kohlenpulver verdunsteten) Extracts mit Aether vorgeschrieben, welcher nur das Picrotoxin nebst etwas Fett aufnimmt. Nach der Verdunstung des Aethers scheidet sich das Fett auf der Oberfläche ab, und kann, nach dem Erstarren, durch Filtriren getrennt werden. Die Krystalle werden zur Entfernung der letzten Spuren Fett zwischen Papier gepresst und umkrystallisirt.

Prüfung. Das Picrotoxin schiesst in weissen krystallinischen Rinden oder einzelnen glänzenden Nadeln an, welche keinen Geruch, aber einen unerträglich bittern Geschmack besitzen. An der Luft verändert es sich nicht; in der Hitze schmilzt es, entbindet brenzliche, sauer reagirende Produkte, und hinterlässt Kohle, welche an der Luft vollständig verbrennen muss. Es löst sich in 150 Theilen kaltem und 25 Theilen kochendem Wasser, in 10 Th. kaltem und gleichen Theilen heissem Weingeist von 80% und in $2^1/_2$ Theilen Aether; die Lösungen verändern die Pflanzenfarben nicht. Auch von ätzenden Alkalien wird es leicht aufgenommen.

Piperinum.

(*Piperin.*)

Formel: $C_{70}H_{37}N_2O_{10} + 2\,HO$.

Bereitung. Eine beliebige Menge schwarzen Pfeffers verwandle man in ein gröbliches Pulver, übergiesse dasselbe mit dem zwölffachen Gewichte kalten Wassers, lasse unter öfterm Umrühren ein paar Tage lang stehen, dekantire nach erfolgtem Absetzen, wiederhole diese Ausziehungen noch einige Male und presse aus. Das rückständige Pulver digerire man dreimal, jedesmal mit dem dreifachen Gewichte des Pfeffers, Weingeist von 80%, ziehe von den vereinigten und abfiltrirten Tincturen, nachdem sie mit $^1/_6$ ihres Volumens Wasser versetzt worden, den Weingeist wieder ab, und verdunste die im Destillationsgefässe gebliebene Flüssigkeit in einer porcellanenen Schale bis zur Consistenz eines Extractes. Nachdem diess einige Tage lang in der Kälte gestanden, wasche man es

mit kaltem Wasser vollständig aus, nehme das nicht Gelöste wieder in Weingeist auf, setze $^1/_{16}$ vom Gewicht des Pfeffers Kalkhydrat hinzu, digerire 1 Tag hindurch in der Wärme, filtrire und verdunste zur Krystallisation. Die letzte Mutterlauge, worin sich viel Harz befindet, wird weggegossen; sämmtliche Krystalle aber (etwa mit Ausnahme der zuerst erhaltenen) reibe man fein, behandle sie in der Kälte mit kleinen Mengen Aether, löse sie hierauf wieder in Weingeist auf, setze mit Salzsäure gereinigte Thierkohle hinzu, digerire, filtrire, ziehe den Weingeist ab, und lasse krystallisiren. Die Ausbeute beträgt von 8 Pfund Pfeffer etwas über 3 Unzen.

Vorgang. Der schwarze Pfeffer enthält das Piperin in freiem Zustande. Kaltes Wasser entzieht ihm Extractivstoff, ohne auf das Piperin merklich einzuwirken, welches erst durch die nachfolgende Behandlung mit Weingeist, nebst Harz, aufgelöst wird. Da aber nach dem Ausziehen mit Wasser immer noch etwas Extractivstoff im Pfeffer bleibt, so nimmt der Weingeist denselben gleichfalls auf, wesshalb das geistige Extract, nach Entfernung des Weingeistes, mit Wasser ausgewaschen werden muss. Die rückständige, nun wieder in Weingeist aufgelöste Masse enthält aber noch sehr viel Harz, was durch den Zusatz von Kalk, mit welchem es sich verbindet, wenigstens zum grossen Theile unlöslich gemacht wird. Das nachherige Schütteln der Krystalle mit kaltem Aether hat zum Zweck, den letzten Antheil Harz ihnen zu entziehen, wobei nur äusserst wenig Piperin verloren geht, und die Digestion mit Kohle befreiet das Piperin vom noch anhängenden Farbestoff und der scharfen Materie. Letztere Operation gelingt indessen nur dann vollkommen, wenn sie mehrere Male wiederholt wird.

Prüfung. Das Piperin krystallisirt in ansehnlichen weissen oder blassgelblichen Säulen, die geruchlos und, wenn sie vollkommen weiss, auch fast geschmacklos sind; die gefärbten hingegen schmecken von anhängender scharfer Materie pfefferartig. In der Hitze schmilzt es, in höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwicklung flüchtiger ammoniakalischer Produkte und hinterlässt Kohle, die vollständig verbrennen muss. Von kaltem Wasser wird das Piperin nicht aufgenommen, von kochendem nur in ganz geringer Menge; in Weingeist löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu $^1/_{30}$, in der Kochhize aber schon zu gleichen Theilen, in Aether dagegen nur zu $^1/_{100}$; die Lösungen lassen das

Lackmus- und Curcumapapier unverändert. Auch in Essigsäure löst es sich leicht auf.

Platinum bichloratum.

(Platinum muriaticum oxydatum. Platinchlorid, salzsaures Platinoxyd.)

Formel: $Pt + 2\ Cl + 8\ HO$.

Bereitung. Feinzertheiltes (am besten schwammiges) Platin digerire man in einem gläsernen Kolben im Sandbade mit einer Mischung von 4 Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht und 1 Theil Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht so lange, bis alles Metall verschwunden ist. Auf 1 Th. Platin bedarf man, je nachdem es mehr oder weniger fein zertheilt ist, 6—12 Theile der Säuremischung. Die Solution dampfe man in einer porcellanenen Schale so weit ab, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt, oder, bis der Rückstand noch das Dritthalbfache des aufgelösten Platins beträgt, entferne dann die Schale vom Feuer, agitire die Masse bis zum Erkalten und bringe sie sogleich in ein gut zu verschliessendes Glas. 1 Theil Platin liefert $2^1/_2$ Theile Salz.

Vorgang. Das Platin löst sich in der Salzsäure oder Salpetersäure allein nicht auf, dagegen vollständig in der Mischung beider, dem sogenannten Königswasser (s. Acid. molybdaen.).

3 M.-G. Pt, 6 M.-G. HCl und 2 M.-G. NO_5 bilden:

3 M.-G. $Pt + 2\ Cl$, 6 M.-G. HO und 2 M.-G. NO_2.

3696 Theile Platin bedürfen also 10500 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht und 2500 Theile Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht. Die Auflösung erfolgt weit schwieriger als beim Golde, daher man, um einen bedeutenden Verlust an Säure durch das anhaltende Kochen zu verhüten, das Metall in möglichst fein zertheiltem Zustande anwenden muss. Dieser Unterschied zwischen schwammigem und Blech-Platin ist so auffallend, dass zur Auflösung des letztern leicht doppelt so viel Säure erfordert wird, als zur Auflösung des erstern. Um beim Ueberführen der Solution in die trockne Form eine mögliche Zersetzung, durch zu anhaltende Hitze gegen das Ende der Operation, zu verhüten, dampft man am besten nur bis zur Krystallisation ab, d. h. bis

eine herausgenommene Probe beim Erkalten erstarrt. Die Verbindung enthält in diesem Zustande, ausser ein wenig freier Salzsäure, noch 8 M.-G. Wasser. Auf ausgebildete Krystalle muss man, wegen der Zerfliesslichkeit des Salzes, unter den gewöhnlichen Umständen verzichten.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise dargestellte Platinchlorid ist eine bräunlichgelbe trockne, krystallinische Masse, welche schwach nach Salzsäure riecht und einen scharf salzigen, widrig metallischen Geschmack besitzt. Am Lichte verändert sich das Salz nicht merklich, an der Luft aber zieht es nach und nach Feuchtigkeit an und zerfliesst. In der Wärme schmilzt es, entwickelt Wasser, Salzsäure und Chlor, und hinterlässt ein grünlich graues, in Wasser unlösliches Pulver von Platinchlorür $= PtCl$, welches in stärkerer Hitze endlich alles Chlor verliert und metallisches Platin als ein graues schwammiges Pulver liefert. Von Wasser, Weingeist und Aether wird es mit braungelber Farbe leicht aufgelöst. Die Solution reagirt sauer; sie giebt mit nicht zu verdünnten Auflösungen von Chlorkalium und Chlorammonium eigelbe krystallinische Niederschläge von resp. Kaliumplatinchlorid ($KCl + PtCl_2$) und Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak $= NH_4Cl + PtCl_2$), welche von Wasser etwas, von Weingeist und Aether aber nicht aufgelöst werden. Sehen diese Niederschläge roth aus, so enthält das Platin Iridium. Eine Verunreinigung mit Eisen erkennt man durch Kaliumschwefelcyanid an der eintretenden rothen Färbung (s. Bismuth. nitr.), oder an dem durch Kaliumeisencyanür entstehenden blauen Niederschlage; Kupfer durch überschüssiges Aetzammoniak, oder, bei Abwesenheit des Eisens, durch Kaliumeisencyanür (s. Acid. aceticum).

Platinum nigrum.

(Platinschwarz, Platinmohr.)

Formel: Pt.

Bereitung. 5 Theile wasserhaltiges Platinchlorid (s. das vorige Präparat) löse man in einer porcellanenen Schale in 100 Theilen Wasser auf, setze der Lösung nach und nach 7 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron und hierauf $1^2/_3$ Theile trocknes ameisensaures Natron hinzu und

lasse das Ganze 1—2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren stehen. Jetzt erwärme man die Schale im Sandbade so lange, bis die über dem gebildeten Niederschlage stehende Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist, filtrire dieselbe ab, wasche den Niederschlag mit Wasser aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Sein Gewicht wird 2 Theile betragen.

Vorgang. Kommen Auflösungen von Platinchlorid und ameisensaurem Natron mit einander in Berührung, so verbindet sich das Natrium des letztern mit dem Chlor, der Sauerstoff des Natrons aber geht, statt das Platin zu oxydiren, an die Elemente der Ameisensäure, welche dadurch in Kohlenoxydgas, Kohlensäure und Wasser zerfallen, und das Platin schlägt sich in Form eines feinen, sammtschwarzen Pulvers metallisch nieder. Wegen der Entwicklung von Kohlensäure erfolgt die Reaction unter Brausen.

1 M.-G. $Pt + Cl_2$ und 2 M.-G. $NaO + C_2HO_3$ bilden:
2 M.-G. NaCl, 1 M.-G. Pt, 2 M.-G. CO, 2 M.-G. CO_2
2 M.-G. HO.

3018 Th. krystallisirtes Platinchlorid erfordern also 1705 Th. ameisensaures Natron. Man kann aber die Hälfte des ameisensauren Natrons ersparen, wenn man das Chlor des Platinsalzes zuvor an Natron bindet, und letzteres in dem Maasse anwendet, dass es zugleich die Base für das, durch den Uebergang des Sauerstoffs vom Natron an das Platin entstandene Platinoxyd abgiebt und gleichsam ein platinsaures Natron bildet, welches als leicht lösliche Verbindung dem Chlornatrium beigemischt bleibt. Man bedarf zu diesem Zwecke nur etwa $^1/_4$ Soda mehr.

2 M.-G. $PtCl_2$ und 4 M.-G. $NaO + CO_2$ bilden:
4 M.-G. NaCl, 4 M.-G. CO_2 und 2 M.-G. PtO_2.

Ferner: 2 M.-G. PtO_2 und 1 M.-G. $NaO + CO_2$ bilden:
1 M.-G. $NaO + 2\,PtO_2$ und 1 M.-G. CO_2.

Auf 6036 Theile krystallisirtes Platinchlorid kommen also 8940 Theile krystallirirte Soda. Ameisensaures Natron zerlegt sich mit diesem platinsauren Natron in der Art, dass der Sauerstoff des Platinoxydes an die Ameisensäure tritt, die dadurch (neben Wasser) gebildete Kohlensäure theils entweicht, theils an das mit der Ameisensäure sowohl wie mit dem Platinoxyde verbunden gewesene Natron tritt, und das reducirte Platin niederfällt.

1 M.-G. $NaO + 2\,PtO_2$ und 2 M.-G. $NaO + C_2HO_3$ bilden:
3 M.-G. $NaO + CO_2$, 2 M.-G. HO, 1 M.-G. CO_2 u. 2 M.-G. Pt.

6036 Theile krystallisirtes Platinchlorid erfordern aber in

diesem Falle nur 1705 Theile ameisensaures Natron. In obigem Verhältnisse 5 Th. und $1^2/_3$ Th. findet sich ein kleiner Ueberschuss von ameisensaurem Natron, der die Gewissheit verschafft, dass alles Platin niedergeschlagen wird. Der Reductions-Process geht schon in der Kälte, obgleich langsam, vor sich, wird aber durch Wärme sehr beschleunigt; es ist indessen nicht räthlich, gleich anfangs Wärme anzuwenden, weil sonst die Ausscheidung des Platins so rasch erfolgt, dass sich dasselbe in compakten Massen an die Wand der Schale festsetzt, und somit der Zweck, ein lockeres Pulver zu erhalten, verfehlt wird. Aus gleicher Ursache muss, wie es auch vorgeschrieben ist, die Flüssigkeit sehr verdünnt seyn. — Die von dem Platinschwarz abfiltrirte Salzlauge wird, als werthlos, weggegossen.

Prüfung. Das reine Platinschwarz ist ein zartes, schweres, sammtschwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver. Beim Glühen verändert es, durch nähere Aggregation der Theilchen, seine Farbe in Grau, und stellt nun das sogenannte schwammige Platin dar, ohne dabei aber eine Gewichtsabnahme oder sonstige chemische Veränderung zu erleiden. An Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure darf es nichts Lösliches abgeben; in Königswasser löst es sich dagegen leicht auf. Ausgezeichnet ist es durch die Eigenschaft, den Alkohol zu oxydiren und in Essigsäure zu verwandeln. Wird es unter eine Glasglocke neben eine kleine Schale mit Weingeist gestellt, so bemerkt man an letzterm schon nach Verlauf einer Viertelstunde eine saure Reaction und in der Glasglocke einen starken Geruch nach Essigsäure. Das Platinschwarz verdichtet nämlich in seinen äusserst feinen Zwischenräumen (Poren) eine bedeutende Menge Sauerstoff, und indem es diesen (in concentrirter Form) auf den Alkohol überträgt, beladet es sich immer wieder von Neuem damit, und bietet so eine fortdauernde Quelle von Sauerstoff dar. Der Alkohol zerfällt dabei in Essigsäure und Wasser.

1 M.-G. $C_4H_6O_2$ und 4 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $C_4H_3O_3$ und 3 M.-G. HO.

Platinum oxydatum.

(Platinoxyd.)

Formel: $PtO_2 + 2\,HO$.

Bereitung. Eine nach der in dem Artikel „Platinum bichloratum" gegebenen Vorschrift bereitete Auflösung von Platin in Königswasser versetze man mit so viel concentrirter Schwefelsäure, als das in Arbeit genommene Platin betrug, dampfe in einer porcellanenen Schale auf dem Sandbade unter beständigem Umrühren zur Trockne ab, löse den schwarzbraunen Rückstand wieder in Wasser auf, präcipitire die Lösung vollständig mit salpetersaurem Baryt (von dem man beinahe das dreifache vom Gewicht der angewandten Schwefelsäure bedarf), filtrire den schwefelsauren Baryt ab und digerire das Filtrat mit überschüssigem kohlensaurem Kalk (von dem etwas mehr als ein der angewandten Schwefelsäure gleiches Gewicht nöthig seyn wird) einige Stunden lang in der Kochhitze. Den dadurch entstandenen braunen Niederschlag trenne man von der überstehenden nunmehr farblosen oder blassgelben Flüssigkeit, wasche ihn aus, bringe ihn vom Filter in mit gleichen Theilen Wasser verdünnte Essigsäure, digerire einige Stunden hindurch, nehme den Niederschlag abermals auf's Filtrum, wasche ihn so lange mit durch $^1/_3$ Essigsäure angesäuertem Wasser aus, bis das Ablaufende mit oxalsaurem Ammoniak keine Veränderung mehr erleidet, entferne hierauf auch die noch anhängende Essigsäure durch Waschen mit reinem Wasser, und trockne ihn in gelinder Wärme. 3 Theile Platin geben 4 Theile Oxyd.

Das Platinchlorid lässt sich nicht direct durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk zersetzen; letzterer nimmt dabei wohl eine blassgelbliche Farbe an, enthält jedoch nur Spuren von Platin.

Die gewöhnlich befolgte Methode, das Platinoxyd durch theilweise Fällung des salpetersauren Salzes mittelst Aetznatronlauge zu gewinnen, liefert nur einen kleinen Theil des Oxydes, und dieses durch anhängendes Alkali verunreiniget.

Vorgang. Diejenige Verbindung des Platins, aus welcher sich das Oxyd am besten darstellen lässt, ist das salpetersaure Salz. Um letzteres zu erhalten, muss man einen Umweg einschlagen, denn bekanntlich löst sich das Platin nicht in Salpetersäure auf. Es wird daher das Metall erst in Königswasser auf-

gelöst, das dadurch gebildete Platinchlorid durch Erhitzen mit Schwefelsäure in schwefelsaures, und dieses durch Präcipitation der Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt in salpetersaures Platinoxyd verwandelt.

1 M.-G. $PtCl_2$ und 2 M.-G. $SO_3 + HO$ bilden:

1 M.-G. $PtO_2 + 2\ SO_3$ und 2 M.-G. HCl

Ferner: 1 M.-G. $PtO_2 + 2\ SO_3$ und 2 M.-G. $BaO + NO_5$ bilden:

1 M.-G. $PtO_2 + 2\ NO_5$ und 2 M.-G. $BaO + SO_3$.

Das aus 1232 Theilen Platin erzeugte Chlorid erfordert also 1226 Theile Schwefelsäurehydrat und 3262 Theile Barytnitrat. Die schwefelsaure, sowie die salpetersaure Verbindung sind dunkelbraune Flüssigkeiten, von denen besonders die letztere sich durch längeres Stehen immer dunkler färbt, ohne jedoch eine Trübung zu erleiden. Sollte in dem schwefelsauren Salze ein kleiner Theil Chlorplatin zurückgeblieben seyn, wenn nämlich entweder zu wenig Schwefelsäure angewandt oder das Erhitzen zu früh unterbrochen worden wäre, so schadet diess im vorliegenden Falle nichts, hat wenigstens keinen Nachtheil auf die Reinheit des Platinoxydes. Aus dem schwefelsauren Salze aber muss die Säure durch salpetersauren Baryt *vollständig* präcipitirt werden, weil sonst durch die nachherige Behandlung mit kohlensaurem Kalk Gyps entstehen würde; ein kleiner Ueberschuss von salpetersaurem Baryt ist dabei nicht leicht zu vermeiden, was indessen keinen störenden Einfluss ausübt. Kommt nun zu dem salpetersauren Platinoxyde kohlensaurer Kalk, so bemächtigt sich der Kalk, als stärkere Base, der Salpetersäure und bildet damit leicht löslichen salpetersauren Kalk, das seiner Säure beraubte Platinoxyd fällt mit 2 M.-G. Wasser verbunden nieder, und die Kohlensäure entweicht.

1 M.-G. $PtO_2 + 2\ NO_5$, 2 M.-G. $CaO + CO_2$ und 2 M.-G. HO bilden:

2 M.-G. $CaO + NO_5$, 1 M.-G. $PtO_2 + 2\ HO$ und 2 M.-G. CO_2.

Das 1232 Theile Platin enthaltende salpetersaure Platinoxyd bedarf also 1250 Theile reinen kohlensauren Kalk; ein kleiner Ueberschuss des letztern muss indessen genommen werden, damit man sicher ist, dass kein Platin aufgelöst bleibe. Die gegenseitige Einwirkung erfolgt nur höchst unvollständig in der Kälte, vollkommen dagegen in der Hitze, und in dem Maasse, als sich

das Platinoxyd niederschlägt, wird die dunkelbraune Flüssigkeit immer heller und zuletzt farblos. Um den überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalk zu entfernen, muss der Niederschlag zuletzt noch mit Essigsäure behandelt und mit Essigsäure haltigem Wasser ausgewaschen werden. Bei diesem Waschen löst sich auch Platinoxyd auf, jedoch in so geringen Spuren, dass der dadurch herbeigeführte Verlust fast Null zu betrachten ist.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete Platinoxyd ist ein umbrabraunes, geruch- und geschmackloses Pulver. Bei einer Wärme von 100° C. verändert es sich nicht; weiter erhitzt zersetzt es sich mit Explosion unter Entwicklung von Wasserdämpfen und Sauerstoffgas, und hinterlässt ein graues Pulver von metallischem Platin. In Salzsäure, sowie in Salpetersäure löst es sich leicht auf. Die salpetersaure Lösung darf durch salpetersaures Silber, salpetersauren Baryt und, nach möglichster Neutralisation mit Natron, durch oxalsaures Ammoniak keine Trübung erleiden, was die Abwesenheit von Chlor, Schwefelsäure und Kalk anzeigt.

Plumbum chloratum.

(*Plumbum muriaticum. Chlorblei, salzsaures Bleioxyd, Hornblei.*)

Formel: PbCl.

Bereitung. 4 Theile Bleizucker löse man in 12 Theilen reinem Wasser auf, und setze so lange reine Salzsäure hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. 3 Theile Säure von 1,130 spec. Gewicht werden dazu ausreichen. Den Niederschlag bringe man auf ein Filtrum, wasche ihn ein paar Mal mit reinem Wasser aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt $2^2/_3$ Theile.

Vorgang. Der Bleizucker = PbO + $\bar{A}$ + 3 HO giebt beim Hinzutritt von Salzsäure die Essigsäure (und das Wasser) ab, und verbindet sich mit der stärkern Salzsäure, unter Bildung von Wasser, zu Chlorblei, welches schwerlöslich ist, und daher grösstentheils, als ein weisses krystallinisches Pulver, zu Boden fällt.

1 M.-G. PbO + $\bar{A}$ + 3 HO und 1 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. PbCl, 1 M.-G. $\bar{A}$ und 4 M.-G. HO.

2370 Theile Bleizucker bedürfen daher 1750 Theile wasser-

haltige Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht (worin 26 Proc. wasserfreie). Durch Auswaschen wird die in Freiheit gesetzte Essigsäure, nebst etwa überschüssig zugesetzter Salzsäure, entfernt; da aber hiebei zugleich ein wenig Chlorblei verloren geht, so darf das Waschen nicht zu lange fortgesetzt werden, denn die dem Niederschlage etwa noch anhängenden Spuren von Essigsäure und Salzsäure entweichen beim Trocknen vollständig.

Die in der vom Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit befindliche Essigsäure kann durch Destillation wieder gewonnen werden, wenn man zuvor etwas kohlensauren Kalk (zur Bindung der Salzsäure) hinzugesetzt hat.

Prüfung. Das durch Präcipitation gewonnene Chlorblei ist ein weisses, krystallinisches (aus feinen quadratischen Nadeln bestehendes) Pulver, welches keinen Geruch und einen süsszusammenziehenden Geschmack besitzt. An der Luft erleidet es keine Veränderung. In der Hitze schmilzt es zu einer nach dem Erkalten hornartig durchscheinenden Masse, die in stärkerer Hitze sich, ohne Zersetzung, vollständig verflüchtigt. Wasser löst davon bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{30}$, in der Kochhitze $^1/_{20}$ auf; die Lösung reagirt sauer. Weingeist wirkt nicht darauf ein. Ein etwaiger Gehalt von Kupfer giebt sich durch das Feuchtwerden an der Luft, die grünliche Farbe und die mittelst Ammoniak erzeugte Bläuung zu erkennen.

Plumbum jodatum.

(Bleijodid, Jodblei.)

Formel: PbJ.

Bereitung. 1 Theil salpetersaures Bleioxyd löse man in 20 Theilen reinen Wassers, mische dazu eine Auflösung von 1 Theil Jodkalium in 8 Theilen Wasser, lasse den Niederschlag absetzen, bringe ihn auf ein Filter, wasche ihn mit kaltem Wasser aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt $1^2/_5$ Theile.

Statt des salpetersauren Bleioxyds darf man sich nicht des essigsauren Bleioxyds bedienen, weil ein Theil des Jodbleies in dem gebildeten essigsauren Kali aufgelöst bleibt.

Vorgang. Salpetersaures Bleioxyd und Jodkalium zerlegen

sich gegenseitig in wässriger Lösung und bilden salpetersaures Kali und Jodblei.

1 M.-G. $PbO + NO_5$ und 1 M.-G. KJ bilden:

1 M.-G. PbJ und 1 M.-G. $KO + NO_5$.

2069 Theile salpetersaures Bleioxyd erfordern also 2076 Theile oder ein gleiches Gewicht Jodkalium. Total fällt mit salpetersaurem Bleioxyd das Blei und Jod auch nicht nieder, weil der Niederschlag ein wenig in Wasser löslich ist, aber man hat doch weniger Verlust als bei Anwendung des essigsauren Bleioxydes.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise dargestellte Jodblei ist ein gesättigt gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver. Beim Erhitzen färbt es sich rothgelb, dann noch dunkler, und schmilzt endlich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche Jod entwickelt, und erstarrt zu einer citronengelben basischen Verbindung. Es löst sich in 1990 Theilen kaltem und in 1330 Theilen kochendem Wasser auf, die Lösungen sind farblos und aus der heissen krystallisirt der Ueberschuss beim Erkalten in grossen goldglänzenden Blättern heraus. 4500 Theile kalter Alkohol von 80% und etwas weniger heisser lösen 1 Theil Jodblei, aber nicht farblos, sondern mit blass strohgelber Farbe auf, und die heisse Lösung lässt den Ueberschuss beim Erkalten in äusserst kleinen flimmernden Blättchen fallen. Aether verhält sich ähnlich wie Alkohol; auch hier ist die Lösung blass strohgelb.

Plumbum oxydatum.

(Gelbes Bleioxyd, Massicot. — Im geschmolzenen Zustande: Lithargyrum, Bleiglätte.)

Formel: PbO.

Bereitung. a) Aus dem kohlensauren Bleioxyde. Diese bei der Darstellung mehrerer Präparate (Kali acet., Natr. acet.) als Nebenprodukt erhaltene Verbindung setze man in einem zu $^3/_4$ damit angefüllten porcellanenen oder hessischen Tiegel, welcher mit einem Ziegelstein bedeckt ist, so lange einer mässigen Glühhitze aus, bis sie in ein gelbes Pulver verwandelt worden ist, und eine herausgenommene Probe sich in Salpetersäure auflöst ohne ein Brausen zu erzeugen. Hierauf nehme man den Tiegel sogleich

aus dem Feuer, fülle das Pulver nach dem Erkalten in ein Glas und verschliesse diess mit einem Stöpsel. Die Ausbeute beträgt von 4 Theilen des Carbonats etwas über 3 Theile.

b) Aus dem salpetersauren Bleioxyde. In Ermangelung des unter a) genannten kohlensauren oder des (z. B. bei der Bereitung des braunen Bleisuperoxydes als Nebenprodukt gewonnenen) salpetersauren Salzes, bringe man in einen geräumigen gläsernen Kolben 3 Theile reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht und 3 Theile reinen Wassers, und gebe nach und nach 1 Theil zerkleinertes metallisches Blei hinzu. Wenn in der Kälte keine merkliche Einwirkung mehr stattfindet und noch metallisches Blei vorhanden ist, so setze man den Kolben in's Sandbad, filtrire nöthigenfalls, nach erfolgter Solution, noch warm und stelle die klare Flüssigkeit bei Seite. Die nach eintägiger Ruhe angeschossenen Krystalle trenne man von der überstehenden Lauge, und verdampfe diese in einer porcellanenen Schale zur weitern Gewinnung von Salz, so lange dieses noch vollkommen weiss erscheint. Sämmtliches Salz trockne man, auf Druckpapier ausgebreitet, in gelinder Wärme. Es wird $1^1/_2$ Theile wiegen.

Nun erhitze man einen porcellanenen oder hessischen Schmelztiegel zwischen Kohlen zum schwachen Rothglühen, trage das zerriebene Salz löffelweise und mit der Vorsicht ein, dass nicht eher eine neue Portion hinzukommt, bis die vorige grösstentheils zerlegt ist (wobei man jedesmal den Tiegel bedeckt), setze, wenn alles eingetragen ist und keine braunen Dämpfe mehr aus dem Tiegel entweichen, das Glühen noch $^1/_4$ Stunde gelinde fort, nehme dann den Tiegel heraus, und bewahre den erkalteten Inhalt in einem verschlossenen Glase auf. 1 Theil Blei liefert etwas über 1 Theil Oxyd.

Vorgang. a) Das bei Präcipitationen gewonnene kohlensaure Bleioxyd ist ein neutrales Salz $= PbO + CO_2$. Im Glühen lässt es seine Säure fahren, und nimmt eine gelbe Farbe an. Die Hitze darf nicht zu stark seyn, weil sonst das Oxyd in Fluss geräth.

b) Metallisches Blei wird von verdünnter Salpetersäure leicht aufgelöst. 3 M.-G. Sauerstoff eines M.-G. der Säure treten dabei an 3 M.-G. Blei, und die dadurch erzeugten 3 M.-G. Bleioxyd verbinden sich mit 3 M.-G. unzerlegter Salpetersäure, während das von der zerlegten Salpetersäure restirende Stickoxydgas $= NO_2$ entweicht, aber in Berührung mit der Luft, wieder 2 M.-G. Sauer-

stoff anziehend, die die Untersalpetersäure charakterisirenden braungelben Dämpfe bildet.

3 M.-G. Pb und 4 M.-G. NO_5 bilden:

3 M.-G. $PbO + NO_5$ und 1 M.-G. NO_4.

3882 Theile Blei bedürfen mithin 2700 Theile wasserfreie oder 10000 Theile wasserhaltige Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht. Der Zusatz des Wassers verhindert die theilweise Ausscheidung des salpetersauren Salzes. Nach mehrmaliger Krystallisation bekommt man gewöhnlich bläulichgrün gefärbte Anschüsse, die von einem Kupfergehalt des Bleies herrühren und daher den erstern reinen Krystallen nicht hinzugefügt werden dürfen. — Durch Glühen verliert das Salz seine Säure; da aber diese im wasserfreien Zustande nicht bestehen kann, so zerfällt sie sogleich in Sauerstoff und Untersalpetersäure, welche abgesondert entweichen. Wegen des heftigen Prasselns und Schäumens während dieser Zersetzung darf das Salz nicht auf einmal in den Tiegel geschüttet werden. Aus dem sub a) angeführten Grunde darf auch hier die Hitze nicht zu stark seyn.

Prüfung. Das reine Bleioxyd ist ein hellgelbes (kanariengelbes) geruch- und geschmackloses Pulver. An der Luft zieht es nach längerm Liegen etwas Kohlensäure an. Durch Erhitzen bekommt es eine röthliche Farbe, die aber beim Erkalten wieder in die gelbe übergeht. In starker Glühhitze schmilzt es zu einem gelben durchsichtigen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer gelbröthlichen, schweren, *undurchsichtigen* Masse von schuppig krystallinischem Gefüge erstarrt. Eine beim Erkalten durchsichtig bleibende (glasartige) Masse wird durch blosses Schmelzen des Bleioxydes n i c h t gewonnen, ungeachtet die meisten Lehrbücher diess behaupten; permanent klar oder glasartig wird sie nur dann, wenn das Bleioxyd Gelegenheit hatte, sich mit Kieselerde zu verbinden, daher die Möglichkeit, in hessischen Tiegeln eine solche Verbindung zu bekommen. Jene undurchsichtige, schuppig krystallinische Masse kommt mit demjenigen Bleioxyde überein, welches den Namen L i t h a r g y r u m oder B l e i g l ä t t e (Silberglätte, Goldglätte) führt. Die Bleiglätte ist also nicht, wie man noch unlängst durchgängig annahm, halbgeschmolzenes, sondern vollkommen geschmolzenes Bleioxyd; ein Blick auf die Art ihrer Gewinnung (durch Abtreiben des Bleies von seinen Legirungen mit Silber oder Gold auf flachen Heerden, wo es als Oxyd abfliessen muss), muss einen jeden Zweifel darüber verbannen. — Voll-

kommen luftfreies Wasser löst Spuren von Bleioxyd auf, beim Hinzutritt der Luft schlägt sich dasselbe aber (als kohlensaures Bleioxyd) wieder nieder. Salpetersäure, sowie Essigsäure müssen es vollständig und farblos auflösen; entsteht dabei ein Brausen, so ist Kohlensäure zugegen, ist die Lösung bläulich gefärbt, so deutet diess auf Kupfer. Leise Spuren Kupfer erkennt man, nachdem das Blei aus der salpetersauren Auflösung durch schwefelsaures Natron gefällt worden, an den auf Zusatz von Kaliumeisencyanür entstehenden braunröthlichen Flocken; sollte Eisen vorhanden seyn, so müsste diess, nach der Fällung des Bleies, durch Ammoniak entfernt, die Flüssigkeit wieder schwach angesäuert und nun erst mit Kaliumeisencyanür versetzt werden. Eisen wird in der salpetersauren Lösung durch Kaliumschwefelcyanid an der entstehenden rothen Farbe erkannt (s. Bismuth. nitr.). Lässt Salpetersäure einen Theil des Oxydes ungelöst und sieht dieser dunkelbraun aus, so enthält dasselbe etwas Superoxyd, in welchem Falle auch die Farbe des Oxydes nicht hellgelb, sondern röthlichgelb ist. Ein gelbröthliches Ansehen kann aber auch Folge zu starker Erhitzung, d. h. anfangenden Schmelzens seyn, und dann allemal, wenn sich durch Salpetersäure kein Superoxyd abscheidet. Hinterlässt Salpetersäure einen weissen Rückstand, so kann Antimonoxyd (z. B. in der käuflichen Glätte) seyn; auf Kohle giebt dasselbe ein Metallkorn und einen weissen Rauch, der die Kohle weiss beschlägt. Kieselerde bleibt ebenfalls ungelöst, verändert sich aber auf Kohle nicht.

Plumbum oxydatum aceticum basicum.

(Plumbum subaceticum liquidum, Acetum plumbicum seu saturninum. Flüssiges basischessigsaures Bleioxyd, Bleiessig.)

Formel: $(PbO + \bar{A}) + xPbO + xAq.$

Bereitung. Die Vorschriften zur Darstellung dieses Präparats stimmen in den meisten Pharmakopöen nicht miteinander überein und liefern, nicht allein in dem relativen Verhältniss des Bleioxydes zur Essigsäure, sondern auch in dem specifischen Gewichte verschiedene Produkte. Der Apotheker muss sich daher streng an die bezüglichen Normen seines Landes halten, um den resp. Anforderungen vollkommen zu genügen.

Es würde zu weitläufig seyn, alle verschiedenen Vorschriften hier speciell durchzugehen; es möge genügen, drei derselben, nämlich die der badischen, der preussischen und der bayerischen Pharmakopoe, die auch zum Theil in andere Pharmakopöen übergegangen sind, anzuführen, um den zwischen ihnen herrschenden bedeutenden Unterschied in der chemischen Constitution oder in der Concentration zu zeigen.

a) Nach der badischen Pharmakopoe. 6 Theile Bleizucker, 7 Theile feingepulverte Bleiglätte und 30 Theile reines Wasser digerire man in einem verschlossenen Kolben bei gelinder Wärme unter fleissigem Umschütteln 1 — 2 Tage lang, filtrire nach dem Erkalten unter möglichster Abhaltung der Luft und bewahre das Filtrat in einer verschlossenen Flasche auf. Specifisches Gewicht 1,200.

b) Nach der preussischen Pharmakopoe. 6 Theile Bleizucker, 2 Theile Bleiglätte und 20 Theile Wasser wie oben behandelt. Spec. Gewicht 1,240.

c) Nach der bayerischen Pharmakopoe. 6 Theile Bleizucker, 2 Theile Bleiglätte und 12 Theile Wasser dessgleichen. Spec. Gewicht 1,360.

Sollte der auf die eine oder andere Art dargestellte Bleiessig in's Bläuliche spielen, so schüttle man ihn mit feingeschabtem metallischem Blei.

Das früher allgemein gebräuchliche Verfahren, den Bleiessig durch Kochen von Bleiglätte mit Essig in einem kupfernen Gefässe zu bereiten, ist mit Recht jetzt ziemlich allgemein aufgegeben.

Vorgang. a) Der Bleizucker oder das neutrale essigsaure Bleioxyd ist fähig, noch bis einschliesslich 2 M.-G., Bleioxyd mehr aufzunehmen und aufzulösen, so dass also, wenn das Maximum des Bleioxyds gebunden ist, ein drittelessigsaures Salz resultirt. *)

$$1 \text{ M.-G. } PbO + \bar{A} + 3\ HO \text{ und } 2 \text{ M.-G. } PbO \text{ bilden:}$$

$$1 \text{ M.-G. } 3\ PbO + \bar{A} \text{ und } 3 \text{ M.-G. } HO.$$

2370 Theile krystallisirter Bleizucker würden daher 2790 Theile Bleioxyd (Bleiglätte) oder 6 Theile : 7 Theile erfordern. Die Erfahrung lehrt aber, dass bei diesem Verhältniss kein voll-

*) Sechstelessigsaures Bleioxyd $= 6\ PbO + \bar{A}$ existirt nämlich nach meinen Erfahrungen nicht.

kommen drittelessigsaures Salz erzeugt wird, indem der Bleizucker immer einen Theil des ihm dargebotenen Bleioxydes (und um desto mehr, eine je basischere Verbindung erzielt werden soll) ungelöst lässt, welcher theils als reines Bleioxyd, theils als basisch-kohlensaures Bleioxyd (gebildet durch die Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf schon entstandenen Bleiessig) zurückbleibt. Die Vorschrift der badischen Pharmakopoe (und beiläufig gesagt, auch die der übrigen Pharmakopöen) liefert mithin kein vollkommen drittelessigsaures Salz; nur bei Anwendung von wenigstens 8 Theilen Bleioxyd auf 6 Theile Bleizucker würde dieser Zweck zu erreichen seyn. Auch hat diese Vorschrift den Fehler, dass sich ausser dem permanenten Rückstande von reinem und basisch-kohlensaurem Bleioxyde ein beträchtlicher dicker Satz bildet, der grösstentheils aus drittelessigsaurem Salz besteht. Lässt man denselben auf dem Filter, so geht ein nicht unbedeutender Theil des Präparats verloren, und löst man ihn durch Auswaschen auf, so wird dadurch die specifische Dichtigkeit des ganzen Präparats vermindert. Es müsste also, ausser dem Bleioxyd, auch die Quantität des Wassers vermehrt werden, um ein gleichförmiges und vollkommen lösliches drittelessigsaures Bleioxyd zu erhalten. — Die Auflösung des Bleioxyds durch den Bleizucker erfolgt ebensowohl in gewöhnlicher Temperatur als in der Wärme, wird aber durch letztere bedeutend beschleunigt. Der Zutritt der Luft ist dabei sorgfältig zu vermeiden, weil die Kohlensäure zersetzend auf die basische Verbindung einwirkt und dieselbe in (auflösliche) neutrale essigsaure und in (unlösliche) basischkohlensaure verwandelt, z. B.:

3 M.-G. $3\,PbO + \bar{A}$, 4 M.-G. CO_2 und 2 M.-G. HO bilden:
3 M.-G. $PbO + \bar{A}$ und 2 M.-G. $2\,(PbO + CO_2) +$
$(PbO + HO)$.

Aus diesem Grunde verdient auch die Darstellung des Bleiessigs durch Kochen an der Luft keine Empfehlung. Enthält die Bleiglätte, wie es nicht selten der Fall ist, Kupferoxyd, so löst sich dieses mit auf und ertheilt dem Präparate eine bläuliche Farbe. Durch metallisches Blei wird das Kupferoxyd reducirt und niedergeschlagen, während ein äquivalenter Theil Blei sich, mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds in Verbindung tretend, auflöst.

b) Das von der preussischen Pharmakopoe gegebene Verhältniss zwischen Bleizucker und Bleioxyd entspricht 2 M.-G. und

etwas mehr als 1 M.-G. oder 4740 und 1580. Wird der bei der Digestion bleibende geringe Rückstand in Anschlag gebracht, so ergiebt sich, dass dieser Bleiessig zweidrittelessigsaures Salz = $3\,PbO + 2\,\bar{A}$ enthält.

c) In der Vorschrift der bayerischen Pharmakopoe haben wir dasselbe Verhältniss zwischen Bleizucker und Bleioxyd, das hier gebildete Bleisalz ist also ebenfalls zweidrittelessigsaures; dieser Bleiessig unterscheidet sich aber durch weit grössere Concentration, denn 20 Theile desselben enthalten ebensoviel Bleisalz, als 28 Theile des vorigen Bleiessigs.

Prüfung. Der Bleiessig ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagirt, keinen Geruch und einen süssen zusammenziehenden Geschmack besitzt. Das specifische Gewicht derselben ist je nach der verschiedenen Vorschrift ungleich, wechselt von 1,200 bis 1,410, muss aber den Anforderungen der Landes-Pharmakopoe entsprechen. Ebenso ungleich in der Zusammensetzung zeigt sich die in ihr enthaltene basische Verbindung des Bleioxyds mit der Essigsäure (s. oben), und es muss hier nochmals bemerkt werden, dass keine der bestehenden Vorschriften ein vollkommen dreifach-basisches essigsaures (drittelessigsaures) Bleioxyd liefert. Mit frisch aufgekochtem (von Kohlensäure freiem) destillirtem Wasser mischt sich der Bleiessig ohne Trübung; wendet man Wasser an, was schon einige Zeit an der Luft gestanden (Kohlensäure angezogen) hat, so entsteht, durch Zersetzung eines kleinen Theiles des Bleisalzes in neutrales essigsaures und unlösliches basisch-kohlensaures, eine Opalescirung; Brunnenwasser hingegen bewirkt, wegen seines Gehalts an freier Kohlensäure, schwefelsauren und kohlensauren Salzen, darin einen starken weissen Niederschlag von schwefelsaurem und kohlensaurem Bleioxyd (Aqua Goulardii). Auch bildet sich dabei, durch Zersetzung der salzsauren Salze des Brunnenwassers, Chlorblei, doch nicht in dem Grade, dass letzteres einen Theil des Präcipitats ausmacht, sondern dasselbe bleibt aufgelöst. An der Luft überzieht sich der Bleiessig durch Einwirkung der Kohlensäure mit einer weissen Haut von basisch-kohlensaurem Bleioxyd, die nach einiger Zeit zu Boden fällt und sich immer wieder erneuert; daher die Nothwendigkeit, den Bleiessig in verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Eine bläuliche Farbe des Präparats deutet auf Kupfer (aus der Blei-

glätte), eine gelbliche gewöhnlich auf extractive Stoffe (bei Anwendung von gewöhnlichem Essig, statt des reinen Bleizuckers, zur Bereitung), oder auf Eisen (ebenfalls aus der Bleiglätte). Genauer wird das Kupfer dadurch nachgewiesen, dass der Bleiessig, nach vollständiger Präcipitation mit kohlensaurem Ammoniak eine mehr oder weniger blaue Flüssigkeit liefert, die, mit Essigsäure übersättigt, durch Kaliumeisencyanür rothbraun niedergeschlagen wird (s. Acid. acet.); und das Eisen durch die mit Kaliumschwefelcyanid in dem durch Essigsäure übersättigten Bleiessig entstehende rothe Färbung (s. Bismuth. nitr.).

Plumbum oxydatum margarinicum et oleinicum.

(*Emplastrum Cerussae seu album coctum; Emplastrum Lithargyri seu Diachylon simplex. Margarinsaures und ölsaures Bleioxyd; Bleiweisspflaster, Bleiglättepflaster.*

Formel: $2\ (2\ PbO + C_{36}H_{33}O_3) + (2\ PbO + C_{34}H_{33}O_3)$.

Bereitung. a) *Mittelst Bleiglätte (Bleiglättepflaster).* In einem kleinen kupfernen oder irdenen Geschirre vermenge man 7½ Th. auf's feinste gepulverte Bleiglätte mit 2½ Th. Wasser, und setze das Gemenge einer gelinden Wärme, etwa in einem Dampfapparate aus. Gleichzeitig bringe man 10 Theile Baumöl in einen kupfernen Kessel, welcher wenigstens 50 Th. fassen kann, erhitze dasselbe (anfangs durch Holzfeuer, was man aber später, wenn das Oel heiss geworden ist, mit Kohlenfeuer vertauscht) und trage, wenn es zu rauchen und zu prasseln beginnt, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel von dem erstgedachten *warmen* Gemenge löffelweise in der Art ein, dass nicht eher eine neue Portion hinzukommt, bis die vorige ganz oder beinahe gelöst ist, oder, bis das jedesmal stattfindende Blasenwerfen und die Entwicklung von Wasserdampf nachgelassen haben. Nach dem Eintragen der letzten Portion erhitze man noch ein Paar Minuten, nehme dann eine Probe der Masse heraus, und knete sie unter Wasser. Zeigt sie sich bildsam, ohne das Wasser milchig oder fettig zu machen, so lasse man erkalten und bringe das Pflaser in die übliche Form. Sollte jedoch die Masse sich noch nicht probewürdig zeigen, so müsste, unter

zuweiligem Zusatz von 1—2 Loth warmem Wasser, das Kochen noch eine Weile fortgesetzt werden, was indessen kaum noch $^1/_4$ Stunde erfordern dürfte.

b) *Mittelst Bleiweiss (Bleiweisspflaster).* 9 Th. Bleiweiss, 3 Th. Wasser und 10 Th. Baumöl werden, wie unter a) angegeben, miteinander vereinigt.

Vorgang. Die chemische Constitution des Baumöls ist S. 591 angegeben. Was die Einwirkung des Bleioxydes auf das Oel betrifft, so stimmt sie mit derjenigen des Natrons völlig überein, nur bilden sich hier, neben dem Oelsüss, unlösliche basische Salze, in welchen auf 1 M.-G. Säure 2 M.-G. Bleioxyd enthalten sind.

2 M.-G. $C_6H_4O_2 + 3C_{36}H_{33}O_3$, 1 M.-G. $C_6H_4O_2 + 3C_{34}H_{33}O_3$,
18 M.-G. PbO und 12 M.-G. HO bilden:
6 M.-G. $2PbO + C_{36}H_{33}O_3$, 3 M.-G. $2PbO + C_{34}H_{33}O_3$ und
3 M.-G. $C_6H_8O_6$.

32330 Theile Baumöl bedürfen daher 25110 Theile Bleioxyd und 1350 Theile Wasser, oder 10 Theile Baumöl, $7^1/_2$ Theile Bleioxyd und $^1/_3$ Theil Wasser. Die Menge des letztern muss aber bedeutend vermehrt werden, weil die Bildung der neuen Verbindungen nicht auf einmal, sondern allmählig erfolgt, während dem der grösste Theil des Wassers wiederum verdampft und in so fern noch besonders dadurch vortheilhaft wirkt, dass er die allzugrosse Erhitzung der Masse, folglich das Uebersteigen, Anbrennen und Entzünden verhütet. Ohne die Gegenwart von Wasser trennt sich das Lipyloxyd nicht von den fetten Säuren, erfolgt also die Pflasterbildung nicht; und wenn es schon gelungen ist, Bleipflaster ohne Zusatz von Wasser zu bereiten, so kann diess entweder dem Umstande zugeschrieben werden, dass das Baumöl stets eine gewisse Menge Wasser enthält, oder dass ein Theil des Oeles (durch Zersetzung) die Elemente zur Bildung des nöthigen Wassers lieferte. Diess Verfahren hat aber nur wissenschaftlichen, keinen praktischen Werth, denn die Operation erfolgt unverhältnissmässig langsamer und selten ohne Anbrennen der Masse. Auf die oben angegebene Weise geht die Bildung des Pflasters sehr rasch von Statten, wenn das Bleioxyd aufs feinste gepulvert war; das Gemenge des letztern mit dem Wasser muss warm hinzugesetzt werden, weil es sonst in dem Momente der Berührung mit dem heissen Oele, durch plötzliche Bildung von viel Wasserdampf, ein Spritzen und Steigen der Masse veranlasst. Das beständige Umrühren der Masse hat zum Zweck, durch innige Ver-

mengung die gegenseitige Reaction zu befördern und das Festsetzen des Bleioxyds an den Boden des Kessels zu verhüten. Das Ende der Arbeit, die vollständige Vereinigung allen Bleioxyds mit dem Oele, kündigt sich dem geübten Praktiker schon durch die zähe, gleichförmige Consistenz der Masse an, und wird noch besonders durch Kneten einer Probe in Wasser ermittelt. Trübt sich das Wasser, so ist noch freies Oxyd zugegen, und zu gleicher Zeit werden Oelaugen wahrzunehmen seyn, was beides eine Fortsetzung des Kochens, und zwar unter zuweiligem Zusatz von wenig warmem Wasser, erheischt. — Man pflegt auch wohl das Bleipflaster so zu bereiten, dass man gleich anfangs das Bleioxyd mit dem Oele mengt, zum Kochen erhitzt und von Zeit zu Zeit Wasser hinzugiesst. Sicherer und schneller verfährt man aber auf die im Eingange angegebene Weise.

Das in Freiheit gesetzte und in Oelsüss verwandelte Lipyloxyd wird durch Malaxiren des Pflasters mit Wasser weggewaschen.

b) In Bezug auf den bei der Anwendung von Bleiweiss (basisch-kohlensaurem Bleioxyd $= 2(PbO + CO_2) + (PbO + HO)$ zur Pflasterbereitung vorgehenden Process ist dem bereits unter a) Gesagten nur noch hinzuzufügen, dass die Kohlensäure entweicht.

2 M.-G. $C_6H_4O_2 + 3\ C_{36}H_{33}O_3$, 1 M.-G. $C_6H_4O_2 + 3\ C_{34}H_{33}O_3$, 6 M.-G. $2\ (PbO + CO_2) + (PbO + HO)$ und 6 M.-G. HO bilden:

6 M.-G. $2\ PbO + C_{36}H_{33}O_3$, 3 M.-G. $2\ PbO + C_{34}H_{33}O_3$, 12 M.-G. CO_2 und 3 M.-G. $C_6H_8O_6$.

32330 Theile Baumöl bedürfen daher 29088 Theile Bleiweiss oder 10 Theile 9 Theile. Die gegenseitige Einwirkung erfolgt hier langsamer, weil das Bleioxyd zum Theil an Kohlensäure gebunden ist, die von den fetten Säuren nur äusserst schwierig und nur insoferne vollständig ausgetrieben wird, als der im Bleiweiss vorhandene freie Theil Bleioxyd die Reaction einleitet, worauf sie dann weiter fortschreitet. Neutrales kohlensaures Bleioxyd ($PbO + CO_2$) hingegen giebt, wie schon Pfaff beobachtet hat und ich bestättigen kann, kein brauchbares Pflaster, in welchem selbst nach sehr langem Kochen nur ein kleiner Theil fettsaures Bleioxyd enthalten ist. Es leuchtet aber ein, dass das neutrale Bleikarbonat, wie es häufig bei Präcipitationen als Nebenprodukt gewonnen wird, durch Zusatz einer gewissen Menge

(etwa $^{1}/_{3}$) Bleioxyd (Glätte) zur Bereitung des Bleiweisspflasters verwendbar gemacht werden kann. Häufig wird auch zum basisch-kohlensauren Bleioxyd (Bleiweiss) noch ein besonderer Beisatz von Glätte vorgeschrieben, der zwar die Operation etwas beschleunigt, aber nicht unbedingt nothwendig ist.

Prüfung. Das Bleiglättepflaster ist eine gelblichweisse, in der Kälte spröde, in der Wärme leicht knetbare, in Wasser und Weingeist unlösliche, in Aether zum Theil (nämlich unter Zurücklassung des margarinsauren Bleioxydes) lösliche Masse. Das Bleiweisspflaster unterscheidet sich davon durch seine ganz weisse Farbe; frisch bereitet hat es einen Stich ins Silbergraue, welcher durch Liegen an der Luft vergeht. Beide sind vom chemischen Gesichtspunkte aus identisch und der Unterschied in der Farbe dürfte wohl nur darin liegen, dass das Bleiweiss ein reiner Körper ist, während die Bleiglätte fast immer mit andern (färbenden) Metallen, wie Eisenoxyd, Kupferoxyd verunreinigt vorkommt. Mir sind Fälle bekannt, wo Bleipflaster mittelst Glätte von solcher Weisse erhalten wurde, dass es nicht vom Bleiweisspflaster unterschieden werden konnte; hier hatte man sich zufällig ganz reiner Bleiglätte bedient. Dunklere als die angegebenen Farben deuten auf anhängenden Schmutz oder theilweise Zersetzung (Anbrennen) während der Bereitung. Freies (ungelöstes) Bleioxyd oder Carbonat giebt sich nicht immer durch Kneten unter Wasser zu erkennen, denn beide Pflaster können davon enthalten, ohne dass das Wasser getrübt wird, weil die Pulver von der zähen Masse an allen Punkten umhüllt und so vor der unmittelbaren Berührung mit dem Wasser geschützt sind. Es kann daher Bleipflaster, welches das Wasser beim Kneten nicht milchig macht, wohl den gesetzlichen Anforderungen genügen, aber nicht unbedingt als frei von *eingemengtem* Bleioxyd angesehen werden. Im Bleiglättepflaster bemerkt man die eingemengte Glätte schon mit blossem Auge, im Bleiweisspflaster das eingemengte Bleiweiss aber nur dadurch, dass man es mit Aether schüttelt, welcher das ölsaure Bleioxyd (den grössern Theil der Masse) auszieht, und das margarinsaure Bleioxyd nebst dem etwa vorhandenen Bleiweiss zurücklässt. Bildet dieser Rückstand keine compacte, sondern eine weisse pulverige leicht abfärbende Masse, so ist Bleiweiss zugegen. Ob das ausgeschiedene Pulver *reines* Bleiweiss enthält, lässt sich leicht auf einer glühenden Kohle entscheiden, von der es, unter Verbrennung der Margarinsäure, vollständig zu Metall reducirt wer-

den muss. Bleibt neben den Metallkörnern noch ein weisses Pulver liegen, welches sich sichtlich nicht weiter verändert, so kann diess Schwerspath, Kreide, Gyps seyn, und zeigt an, dass das zur Pflasterbereitung angewandte Bleiweiss verfälscht war. Will man sich noch genauer über die Natur dieser Verfälschung unterrichten, so glühe man einen Theil des Pflasters in einem offnen porcellanenen Tiegel, bis alle organische Materie zerstört und die Kohle verbrannt ist. Das Bleioxyd reducirt sich dadurch zu Metall, die Kreide bleibt unverändert, Schwerspath und Gyps geben anfangs ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff der organischen Substanz und verwandeln sich in Schwefelmetalle, nehmen aber in dem Maasse, als die Kohle verbrennt, wieder Sauerstoff aus der Luft auf. Schüttelt man nun den Rückstand mit Wasser, so löst sich der Gyps auf und oxalsaures Ammoniak sowie Chlorbaryum bewirken Trübungen; ein anderer Theil giebt durch das mittelst Salzsäure entstehende Brausen die Kreide zu erkennen, und bleibt endlich noch ein Theil ungelöst oder trat in jenen beiden Fällen keine Reaction ein, so ist Schwerspath zugegen.

Plumbum oxydatum tannicum.

(Gerbesaures Bleioxyd.)

Formel: $3\ PbO + C_{54}H_{19}O_{31}$.

Bereitung. 8 Theile Bleizucker löse man in 80 Theilen reinen Wassers auf, und setze dazu so lange eine wässrige Lösung der Gerbesäure, als dadurch ein Niederschlag erzeugt wird. 9 Theile Gerbesäure werden dazu ausreichen. Den Niederschlag sammle man auf einem Filter, wasche ihn mit kaltem Wasser aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Er wird etwas über 13 Theile wiegen.

Vorgang. Die Gerbesäure verbindet sich mit dem Bleioxyde des Bleizuckers zu einem unlöslichen Körper, während die Essigsäure des letztern frei wird. Die Operation muss bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden; geschieht sie mit heissen Lösungen, so entsteht eine basischere Verbindung, ebenso wenn man den Niederschlag in überschüssiger Bleizuckerlösung kochen lässt.

Stellt man das Präparat in grösserer Menge dar, so lohnt es sich, die in die Waschflüssigkeiten übergegangene Essigsäure wieder zu gewinnen. Man sättigt sie zu diesem Behufe mit Soda, fällt aus der neutralen Flüssigkeit die kleine Menge bei der Fällung überschüssig hinzugesetzter Gerbesäure mit alter Eisenvitriollösung, filtrirt, verdunstet zur Trockne und destillirt das essigsaure Natron mit Schwefelsäure (s. Acidum aceticum).

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete gerbesaure Bleioxyd ist ein graugelbes, amorphes, geschmackloses, unschmelzbares, in der Hitze verkohlendes Pulver. 1300 Theile kaltes und 400 Theile kochendes Wasser lösen 1 Theil desselben auf. Kalte verdünnte Salpetersäure zersetzt es sogleich unter Abscheidung der Gerbesäure als harzige Masse, und färbt sich gelblich; beim Erhitzen löst sich auch diese, aber unter Zersetzung, scheidet sich daher beim Erkalten nicht wieder aus.

Plumbum superoxydatum bruneum.

(Braunes Bleisuperoxyd.)

Formel: PbO_2.

Bereitung. 2 Theile Mennige vermenge man in einer geräumigen porcellanenen Schale mit 4 Theilen reinem Wasser, setze unter Umrühren nach und nach 4 Theile reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht hinzu, digerire 1 Tag lang im Sandbade, giesse das Ganze in ein cylindrisches Gefäss, und noch so viel Wasser hinzu, dass alles gegen 12 Theile wiegt, und lasse absetzen. Die überstehende klare Flüssigkeit dekantire man, gebe den dunkelbraunen Satz auf ein Filtrum, wasche ihn mit Wasser vollständig aus (bis eine Probe des Waschwassers nicht mehr sauer reagirt und mit Schwefelwasserstoff keine Veränderung mehr erleidet) trockne ihn in gelinder Wärme und bewahre das Pulver in einem vor dem Tageslichte geschützten Gefässe. Die Ausbeute beträgt fast $^2/_3$ Theile der in Arbeit genommenen Mennige.

Vorgang. Die Mennige besteht aus 3 M.-G. Blei und 4 M.-G. Sauerstoff, kann aber ihrem chemischen Verhalten gemäss als eine Verbindung von 2 M.-G. Bleioxyd und 1 M.-G. braunem Super-

oxyd = $2\,PbO + PbO_2$ betrachtet werden. Salpetersäure nimmt daraus das Bleioxyd auf und lässt das Superoxyd zurück.

1 M.-G. $2\,PbO + PbO_2$ und 2 M.-G. NO_5 bilden:

2 M.-G. $PbO + NO_5$ und 1 M.-G. PbO_2.

4285 Theile Mennige würden also eigentlich nicht mehr als 1350 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 5000 Theile von 1,20 sp. Gewicht bedürfen. Allein hiemit reicht man nicht ganz aus, weil nur bei einem Ueberschuss von Säure die Zersetzung vollständig erfolgt, und weil sich in der käuflichen Mennige stets auch ein gewisser Antheil kohlensaures Bleioxyd befindet, wesshalb beim Zugiessen der Säure ein Brausen erfolgt. Diesem Gehalt an kohlensaurem Blei ist es zuzuschreiben, dass die Ausbeute an Superoxyd stets unter die Rechnung fällt. Die Salpetersäure wirkt sehr energisch auf die Mennige, doch ist eine mehrstündige Digestion erforderlich, um die letzten Spuren Oxyd auszuziehen. Die in der Mennige etwa vorhandenen fremden Metalloxyde, als Kupferoxyd, Eisenoxyd werden gleichfalls mit aufgelöst. Das Verdünnen mit Wasser soll die krystallinische Ausscheidung des gebildeten salpetersauren Bleioxyds verhindern.

Das in den Waschwässern enthaltene salpetersaure Bleioxyd wird durch Krystallisation gewonnen, die letzte Mutterlauge aber, worin gewöhnlich noch Kupfer und Eisen, weggegossen. Das Salz beträgt durchschnittlich eben so viel am Gewichte als die Mennige.

Prüfung. Das braune Bleisuperoxyd ist ein flohbraunes geruch- und geschmackloses, schweres Pulver. An der Luft verändert es sich nicht, am Tages-, besonders aber am directen Sonnenlichte verliert es Sauerstoff und verwandelt sich zum Theil in Oxyd. In mässiger Glühhitze giebt es die Hälfte seines Sauerstoffs ab und hinterlässt reines Oxyd. An Wasser, Weingeist, Essigsäure oder Salpetersäure darf es nichts Lösliches abgeben; durch Salzsäure wird es unter Bildung von Wasser und Entwicklung von Chlor zerlegt und in Chlorblei verwandelt.

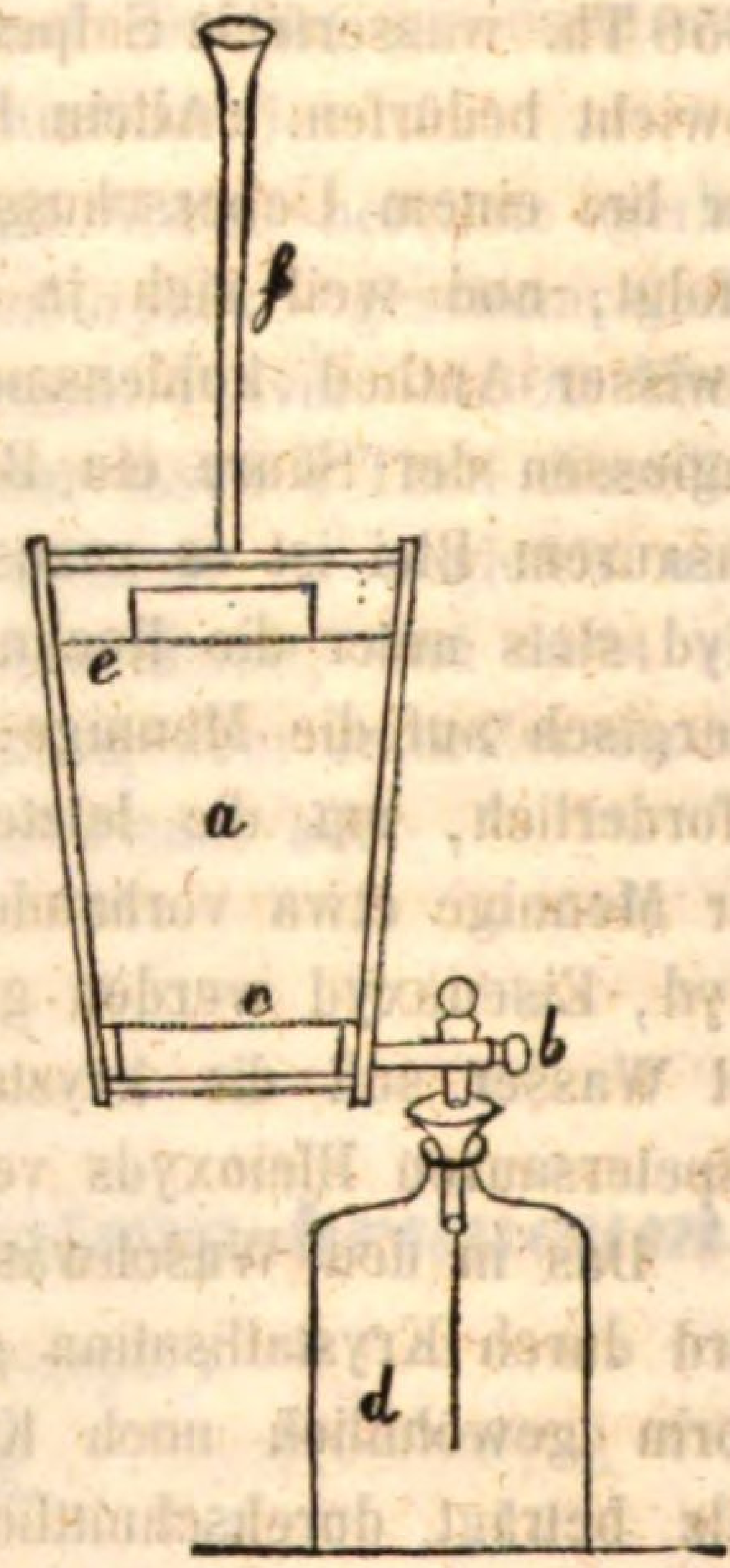
1 M.-G. PbO_2 und 2 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. $PbCl$, 2 M.-G. HO und 1 M.-G. Cl.

Resina ialapae.

(Magisterium ialapae. Jalapenharz.)

Formel des Harzes der knolligen Wurzel: $C_{62}H_{50}O_{32}$.
" " " " faserigen " $C_{68}H_{56}O_{32}$.



Bereitung. 1 Theil gröblich gepulverte Jalapenwurzel (von Ipomoea Schiedeana) digerire man in einer kupfernen Destillirblase mit 2 Theilen Weingeist von 70—80% 1 Tag lang, so zwar, dass der Weingeist auch einige Zeit im Kochen erhalten wird und im Ganzen etwa $^1/_{10}$ davon überdestillirt. Nachdem die Blase wieder vollständig erkaltet ist (am dritten Tage), bringe man den Inhalt in einen Apparat von folgender Einrichtung: *a* ist ein Fass von Eichenholz, in dessen Seitenwand, unmittelbar über dem untern geschlossenen Boden, ein Hahn *b* eingefügt ist. Im Innern des Fasses befinden sich an der Wand herum vier vom untern Boden an etwa 2 Zoll hohe Zapfen, auf welchen eine mit vielen kleinen Löchern versehene hölzerne Scheibe *c* ruht. Diese Scheibe wird mit einem etwas grössern Stück Flanell belegt, und auf dieses die digerirte Masse geschöpft. Während dem stellt man eine mit Trichter versehene geräumige Glasflasche *d* unter den Hahn und öffnet den letztern. Wenn die Masse vollständig eingetragen, die Blase mit dem überdestillirten Weingeist ausgespült und auch dieser aufgegossen ist, lege man auf die Masse eine andere durchlöcherte Holzscheibe *e*, beschwere dieselbe mit einem Steine, verschliesse endlich das Fass mit einem gut passenden Deckel, in dessen Mitte eine mehrere Fuss lange weissblechene Trichterröhre *f* luftdicht eingesetzt worden, und verstreiche die Fugen zwischen Deckel und Fasswand mit Lehm. Sobald die geistige Flüssigkeit ziemlich vollständig aus dem Hahn abgelaufen ist, giesse man durch die blecherne Röhre frischen Weingeist nach und zwar so lange, bis derselbe nur noch wenig gefärbt aus dem Fasse kommt und mit Wasser keine Trübung

mehr erleidet. Sämmtliche Tincturen gebe man in die Destillirblase zurück, setze $^1/_3$ vom Gewicht der in Arbeit genommenen Wurzeln Wasser hinzu, und ziehe den Weingeist vollständig über. Die Blase lasse man mit ihrem Inhalte 1 Tag lang stehen, giesse hierauf die über dem erstarrten Harze befindliche braune wässrige Flüssigkeit weg, bringe das Harz in einen kupfernen Kessel, wasche es mehrere Male mit heissem Wasser aus, verdunste unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel so weit, bis eine herausgenommene Probe sich nach dem Erkalten brüchig zeigt, und rolle es endlich in Stangen aus. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 12—14 Procent vom Gewichte der Wurzeln.

Zur Wiedergewinnung des in dem extrahirten Wurzelpulver noch befindlichen Weingeistes wasche man dasselbe in eben demselben Apparate so lange mit Wasser nach, bis das Ablaufende durch den Geschmack nichts Geistiges mehr erkennen lässt, und unterwerfe die Flüssigkeiten der Destillation.

Arbeitet man mit solchen Quantitäten, dass mehrere Auszüge nach einander gemacht werden müssen, so kann man viel Weingeist dadurch ersparen, dass man jedesmal nur die ersten gesättigten Tincturen der Destillation mit Wasser unterwirft, die später ablaufenden, schwächern dagegen zum Ausziehen und Auswaschen einer neuen Portion Wurzeln benutzt.

Das mehrseitig empfohlene Behandeln der Wurzeln mit Wasser, vor der Digestion mit Weingeist, in der Absicht, eine grössere Ausbeute und ein hellfarbigeres Harz zu erzielen, kann ich aus eigner Erfahrung nicht gutheissen. Es ist eine Arbeit mehr und das Harz wird weder dadurch heller, noch in grösserer Menge erhalten, vergleichende Versuche zeigten sogar, dass mit Wasser zuvor längere Zeit hindurch extrahirte Wurzel weniger Harz lieferte als solche, welche unmittelbar mit Weingeist behandelt wurde. Diess ungünstige Resultat ist mir auch keineswegs auffallend, denn, obwohl das Harz sich in reinem Wasser nicht auflöst, so gehen doch in letzteres die extraktiven, gummigen und zuckerigen Bestandtheile der Wurzel über, und bilden auf diese Weise eine Solution, von welcher das freigelegte Harz aufgeschwemmt, gleich einer Emulsion suspendirt erhalten und so mit fortgeführt wird.

Die faserige Jalapenwurzel (von Ipomoea orizabensis), welche auch den unrichtigen Namen „Jalapenstängel, Stipites ialapae“ führt, liefert ein Harz, welches sich äusserlich von dem-

jenigen der dichten knolligen Wurzel kaum unterscheidet, auch in medicinischer Hinsicht diesem gleichkommen dürfte, allein in seinem chemischen Verhalten einige Abweichungen darbietet; beide können mithin nicht als identisch betrachtet werden. Die Ausbeute an Harz aus der faserigen Wurzel ist geringer, beträgt mitunter kaum 6 Procent, und steigt selten bis zu 9 Procent; doch habe ich in früheren Jahren, als sie erst anfing, Handelsartikel zu werden, 11 bis 12 Procent bekommen. Die Ursache dieser bedeutenden Ungleichheit möchte wohl hauptsächlich darin liegen, dass man früher mit mehr Auswahl in der zum Verkauf bestimmten Wurzel zu Werke ging, während jetzt schlechte und gute ohne Unterschied versendet werden.

Vorgang. Das Jalapenharz befindet sich in der Wurzel in freiem Zustande, und wird nebst andern (extraktiven und zuckerigen) Bestandtheilen vom Weingeist aufgenommen. Damit diess möglichst vollständig geschehe, muss die Wurzel gepulvert seyn, doch auch nicht zu fein, um den Durchgang des Weingeistes beim Auswaschen nicht zu sehr zu erschweren. Mit dem oben beschriebenen, wenig kostspieligen und einfachen Apparate ist man im Stande, das bereits mit Weingeist warm digerirte (aufgeschlossene) Wurzelpulver auf bequeme Weise durch Auswaschen von allem Harze zu befreien und einem bedeutenden Verluste an Weingeist (welcher durch wiederholtes Digeriren und Auspressen stattfindet) zu begegnen. Durch den Zusatz von Wasser zu den Tincturen behufs der Wiedergewinnung des Weingeistes wird das sonst leicht eintretende Anbrennen des Harzes verhütet. Ein zweiter, ebenso wichtiger Zweck des Wassers ist, in dem Maasse, als sich das Harz während der Destillation des Weingeistes abscheidet, die von letzterm aus der Wurzel mit aufgelösten extraktiven und zuckerigen Bestandtheile aufzunehmen. Man findet daher zuletzt, wenn aller Weingeist übergegangen ist, über dem Harze eine tiefbraune süsslichfade schmeckende wässrige Flüssigkeit, die durch Abdampfen und Wiederauflösen nur noch Spuren von Harz liefert, mithin ohne Nachtheil weggegossen werden kann. Die am Boden lagernde zähe Harzmasse wird, zur Entfernung des noch anhängenden Extraktivstoffs, mehrere Male mit warmem Wasser gewaschen, und zuletzt über Kohlenfeuer so lange erwärmt, bis das innig damit (gleichsam zu einem Hydrate) vereinigte Wasser, welches beiläufig $^{1}/_{3}$ der Harzmasse beträgt, verdunstet ist.

Prüfung. Das auf die beschriebene Weise bereitete Jalapenharz ist eine bräunliche, spröde, äusserlich matte pulverige, im Innern glänzende, leicht zerbrechliche Masse, welche den eigenthümlichen widrigen Geruch der Jalapenwurzel und einen etwas scharfen, hintennach kratzenden Geschmack besitzt. Als Pulver sieht es gelblichgrau aus. Seine Farbe verdankt es einem Stoffe, der ihm durch Digestion der geistigen Lösung mit thierischer Kohle vollständig entzogen werden kann, was aber für die medicinische Anwendung unnöthig ist. In der Wärme schmilzt es und verbreitet dabei den erwähnten Geruch in noch höherm Grade; stärker erhitzt entzündet es sich und verbrennt vollständig. Wasser nimmt nichts davon auf. Weingeist löst es sehr leicht auf; die Lösung reagirt neutral. Aether zieht nur $^1/_9$ vom Gewicht des Harzes aus, während er das aus der faserigen Wurzel bereitete vollständig auflöst. Der in Aether lösliche Theil des Harzes der knolligen Wurzel ist ein Weichharz, der unlösliche Theil hat die im Eingange dieses Artikels angegebene Zusammensetzung; das Harz der faserigen Wurzel ist einfach und besteht aus $C_{68}H_{56}O_{32}$. Auch in Essigsäure löst es sich, sowie in Aetzkali- oder Aetznatronlauge, dagegen nicht in fetten und ätherischen Oelen. Das käufliche ist zuweilen mit Colophonium oder Guajakharz verfälscht. Diese beiden letztern lösen sich in Terpenthinöl, das erstere hingegen nicht; wird daher das mit dem fraglichen Harze geschüttelte Terpenthinöl verdunstet, und hinterbleibt ein harziger Rückstand, so ist die Verfälschung erwiesen. Diese Probe kann indessen nur mit Vorsicht benutzt werden. Terpenthinöl nämlich, welches schon längere Zeit gestanden hat, hinterlässt beim Verdunsten stets einen harzigen Rückstand; soll daher kein Fehlschluss gemacht werden, so muss das Oel *frisch* rectificirt seyn. Auch ist es dann noch ungewiss, ob Colophonium oder Guajakharz, oder beide zusammen den Gemengtheil des Jalapenharzes bilden. Um darüber sicher zu entscheiden, löse man das Harz in Weingeist und theile die Lösung in 2 Theile. Zu dem einen Theile setze man ohngefähr das doppelte Volum Wasser, und hierauf *tropfenweise* so viel reine Aetzkalilauge, bis die milchige Trübung wieder verschwunden ist. Bleibt nach abermaligem Zutröpfeln von Aetzkalilauge alles klar, so kann wohl Guajakharz, aber kein Colophonium zugegen seyn; entsteht indess jetzt neuerdings eine Trübung, so ist Colophonium vorhanden. Diess Verfahren beruht darauf, dass die durch

Wasser aus der geistigen Lösung in feinzertheiltem Zustande präcipitirten Harze von Aetzkalilauge leicht wieder aufgelöst werden, dass aber von den gebildeten Harzseifen nur die des Jalapen- und des Guajakharzes im überschüssigen Kali aufgelöst bleiben, nicht aber die des Colophoniums. Zu dem andern Theile der geistigen Lösung des Harzes tröpfle man ein wenig Eisenchloridsolution. Geht dadurch keine merkliche Veränderung vor, so beweist diess die Abwesenheit des Guajakharzes; erfolgt aber eine tiefblaue Färbung, die sich bald darauf in's Grüne umwandelt, so ist Guajakharz zugegen. Statt des Eisenchlorids kann man auch Chlorkalklösung, salpetrige Säure, sauren Spiritus nitri dulcis nehmen. Die blaue Färbung erleidet das Guajakharz durch Aufnahme von Sauerstoff, welchen es den genannten Verbindungen entzieht; aus dem Eisenchlorid wird also (durch Wasserzersetzung und Bildung von Salzsäure) Eisenchlorür, aus dem Chlorkalk Chlorcalcium u. s. w. Eine Verfälschung mit Lärchenschwammharz ist wegen des hohen Preises nicht denkbar. Uebrigens verhält sich dasselbe gegen Aetzlauge wie das Jalapen- und Guajakharz, und gegen Terpenthinöl wie das Guajakharz und Colophonium.

Salicinum.

(*Salicin.*)

Formel: $C_{26}H_{18}O_{14}$.

Bereitung. 20 Theile getrocknete (oder 50 Theile frische) und zerschnittene Weidenrinde (von *Salix pentandra*, *alba*, *fragilis*, *purpurea*, *vitellina*, *Helix*) digerire man in einem kupfernen Kessel mit 100 Theilen Wasser, in welches zuvor 2 Theile Kalkhydrat eingerührt worden, 1 Tag lang bei gelinder Wärme, lasse sodann das Ganze unter fleissigem Durcharbeiten 1 Stunde hindurch kochen, kolire und presse aus. Die rückständige Rinde behandle man noch einmal ebenso mit 60 Theilen Wasser und 1 Theil Kalkhydrat. Sämmtliche Flüssigkeiten lasse man absetzen, giesse sie in den vorher gereinigten Kessel zurück, setze ungefähr 2 Theile frisches Rindsblut hinzu, lasse einige Male aufwallen, kolire durch dichte Leinwand, und verdunste die nunmehr klare Flüssigkeit über freiem Feuer. Wenn dieselbe die Consistenz eines dünnen

Sirups bekommen hat, setze man 5 Theile frisch geglühete und gepulverte Holzkohle hinzu und dampfe, von jetzt an im Sand- oder Wasserbade, unter beständigem Umrühren entweder sogleich bis zur Trockne ab, oder so weit, bis die Masse bröcklich geworden ist, und trockne dieselbe in gelinder Wärme (auf einem Backofen u. s. w.) vollständig aus. Die trockne Masse stosse man fein, übergiesse sie in einem Kolben, oder bei grössern Quantitäten in einer Destillirblase, mit ihrem 4fachen Gewichte Weingeist von 80%, digerire einige Stunden lang warm, filtrire und behandele den Rückstand noch zweimal, jedesmal mit dem doppelten Gewichte Weingeist von 80%. Sämmtliche Tincturen versetze man mit $^1/_6$ ihres Gewichts Wasser, ziehe den Weingeist ab, giesse die rückständige Flüssigkeit in eine flache porcellanene Schale und lasse diese mehrere Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Die nach dieser Zeit ausgeschiedene Krystallmasse befreie man durch Koliren und Pressen von der anhängenden Lauge, und verdunste diese noch einige Male zur Gewinnung neuer Krystalle, wobei man aber den jeweiligen Anschuss von dem flüssigen Antheile durch scharfes Auspressen befreien muss. Die zuletzt bleibende schwarze Mutterlauge wird zum Extrakt verdunstet und zu einer neuen Bereitung des Salicins aufgehoben.

Sämmtliches nach einander erhaltene Salicin wird getrocknet, mit dem vierfachen Gewichte Wasser übergossen, ein dem erstern gleiches Gewicht mit Salzsäure gereinigte und frisch ausgeglühete Thierkohle hinzugefügt, das Ganze einige Stunden warm digerirt, filtrirt, und die Kohle mit heissem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat liefert durch langsames Verdunsten reine weisse Krystalle, und nur aus der letzten Mutterlauge schiesst ein gelblich gefärbtes Salicin an, was man sammelt, und, wenn eine grössere Partie davon vorhanden ist, abermals mit Thierkohle digerirt. Die Ausbeute an reinem Salicin beträgt $1^1/_2$ bis 2 Procent vom Gewicht der trocknen Rinde.

Vorgang. Das Salicin befindet sich (im freien Zustande) ohne Zweifel in allen Arten der Gattung *Salix* (und *Populus*), doch eignen sich, wie die Erfahrung gelehrt hat, nicht alle gleich gut zur Darstellung desselben, da es in einigen nur in geringer Menge vorkommt. Die oben angeführten Arten sind besonders reich daran, was man leicht daran erkennt, dass die von den Zweigen frisch abgelöste Rinde beim Befeuchten ihrer innern Fläche mit

41 *

concentrirter Schwefelsäure sogleich eine rothe Farbe annimmt. Durch das Wasser wird der Rinde, ausser dem Salicin, auch eine grosse Menge Extraktivstoff, Gummi und eisengrünender Gerbestoff entzogen; der gleichzeitig zugesetzte Kalk schlägt aber den letztern, sowie auch einen Theil des Gummi's und farbigen Extraktivstoffs nieder. Die Auszüge lassen sich durch Absetzen nur unvollständig klären, leicht aber durch Aufkochen mit Blut, welches, wegen seines Gehalts an Eiweiss, hier die Stelle des letztern vertritt. Um das Extrakt zu der nachherigen Behandlung mit Weingeist am geeignetsten zu machen, muss es gänzlich ausgetrocknet werden, was an und für sich schwierig und zeitraubend seyn würde, aber durch den Zusatz der Kohle bequem von Statten geht. Die Kohle nützt dabei auch in so fern, dass sie einen Theil des Farbestoffs in ihre Poren aufnimmt. Der Weingeist entzieht der trocknen Masse vornehmlich nur das Salicin, aber auch eine gewisse Menge farbigen Extraktivstoff. Durch Krystallisation wird der letztere grösstentheils in der Mutterlauge vereinigt. Der dem Salicin nun noch anhängende Farbestoff wird durch die Behandlung mit Thierkohle hinweggenommen.

Prüfung. Das reine Salicin bildet kleine weisse glänzende Nadeln und Blättchen, welche geruchlos sind und einen sehr bittern, weidenrindenartigen Geschmack besitzen. In der Hitze schmilzt es, in noch höherer Temperatur zersetzt es sich unter Ausstossung brenzlicher, sauer reagirender Produkte, und verbrennt ohne Rückstand. In Wasser und Weingeist ist es leicht löslich; Wasser löst in der Kälte $^1/_{22}$, im Kochen mehr als sein doppeltes Gewicht, Weingeist von 80% in der Kälte $^1/_{30}$, im Kochen $^1/_3$ seines Gewichts auf; die Lösungen wirken nicht auf Pflanzenfarben. Vom Aether wird es nicht aufgenommen. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich roth, und beim Verdünnen mit Wasser schlägt sich ein rothes Pulver nieder, welches den Namen *Rutilin* bekommen hat und Schwefelsäure enthält.

Aus den angeführten Eigenschaften kann die Reinheit des Salicins leicht beurtheilt werden.

Santoninum.

(Santonin.)

Formel: C_5H_3O.

Bereitung. 8 Theile gröblich gepulverten Wurmsamen und 3 Theile Kalkhydrat digerire man in einer kupfernen Destillirblase mit 32 Theilen Weingeist von 40% 1 Tag lang, kolire, presse aus, und wiederhole das Ausziehen mit derselben Menge Weingeist noch zweimal. Sämmtliche Tincturen unterwerfe man, zur Wiedergewinnung des Weingeistes, der Destillation, so dass etwa noch 24 Theile Flüssigkeit zurückbleiben. Letztere filtrire man, koche das Filtrat zur Hälfte ein, übersättige es noch warm mit Essigsäure in geringem Ueberschuss und stelle einige Tage hindurch in die Ruhe. Die ausgeschiedene schuppigkrystallinische Masse sammle man in einem unten locker verstopften Trichter, wasche sie mit kaltem Wasser aus, trockne sie, löse sie in einem Kolben in ihrem zehnfachen Gewichte Weingeist von 80% durch Kochen auf, digerire die Solution mehrere Stunden lang mit thierischer Kohle, filtrire noch heiss, wasche die Kohle mit heissem Weingeist nach, lasse krystallisiren und verdunste die noch übrige Lauge zur weitern Gewinnung von Krystallen. Die Krystalle trockne man vor dem Lichte geschützt, und bewahre sie ebenso auf. Die Ausbeute beträgt aus 8 Pfund Wurmsamen 2 bis $2^1/_2$ Unzen.

Die von dem rohen Santonin abgeschiedene braune Lauge enthält wohl noch eine geringe Menge davon; indessen lohnt sich die Mühe nicht, dasselbe zu gewinnen.

Statt frischen Wurmsamens kann man auch solchen benutzen, von dem bereits das ätherische Oel abdestillirt worden ist. Die rückständige Masse wird gewogen, um die Quantität des darin befindlichen Wassers zu erfahren, ein dem letztern gleiches Gewicht Weingeist von 80% und $^3/_8$ vom Gewicht des Samens Kalkhydrat zugesetzt, und wie oben operirt.

Vorgang. Im Wurmsamen befindet sich das Santonin im freien Zustande. Um es leicht auszuziehen, wird seine Eigenschaft, mit Kalk eine in Wasser sowie in verdünntem Weingeist leicht, aber in starkem Weingeist schwer lösliche Verbindung zu geben, benutzt. Man nimmt nicht reines Wasser, sondern verdünnten Weingeist, weil der letztere sich weniger mit den ex-

traktiven Materien beladet als das Wasser. Die vom Weingeist vollständig befreiten Auszüge treten auf Zusatz von Essigsäure den Kalk an diese ab, und lassen das Santonin fallen, aber noch nicht rein, sondern vermengt mit einer braunen harzigen Materie. Ein starker Ueberschuss von Essigsäure muss vermieden werden, weil dieselbe auflösend auf das Santonin wirkt. Die krystallinische Masse wird zuerst mit kaltem Wasser gewaschen, um den anhängenden Extraktivstoff zu entfernen, dann in Weingeist gelöst mit Thierkohle entfärbt und krystallisirt. Schon während der Krystallisation des reinen Santonins und ebenso beim Trocknen und Aufbewahren ist der Zutritt des Lichtes sorgfältig zu vermeiden, weil es davon gelb gefärbt wird. Das Präparat scheint aber dadurch in seiner chemischen Constitution wenig oder gar keine Veränderung zu erleiden, denn gelb gewordenes Santonin lässt sich wieder weiss erhalten und in den frühern Stand zurückführen, wenn man es in verdünnter Kalilauge auflöst und durch Essigsäure daraus niederschlägt.

Prüfung. Das reine Santonin krystallisirt in farblosen, gerade rhombischen platten Säulen, ist geruchlos und entwickelt erst nach längerm Verweilen im Munde einen schwach bittern Geschmack. An der Luft verändert es sich nicht, am Lichte hingegen färbt es sich nach und nach gelb (siehe oben), den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, schon binnen wenigen Minuten. In der Hitze schmilzt es und erstarret beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden. Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt es unzersetzt in dicken, weissen, reizenden Dämpfen; wird aber die Temperatur noch mehr gesteigert, so erzeugen sich gelbe Dämpfe, welche sich als ein unkrystallinisches Sublimat anlegen und bereits ein Zersetzungsprodukt sind, weiterhin tritt Verkohlung ein, und nach anhaltendem Glühen an der Luft bleibt kein Rückstand mehr. — Kaltes Wasser nimmt vom Santonin nur Spuren, kochendes $^1/_{250}$ auf; es löst sich aber schon in 43 Theilen kaltem und in 3 Theilen kochendem Weingeist von 80%, in 75 Theilen kaltem und 42 Theilen kochendem Aether; diese Lösungen reagiren neutral und besitzen einen reinen, intensiv bittern Geschmack. Auch in fetten und ätherischen Oelen löst es sich. Wenn es nicht vollständig gereinigt ist, so besitzt es einen schwachen Geruch und Geschmack nach Wurmsamen. Es soll mit arabischem Gummi, sowie mit Boraxsäure verfälscht vorkommen. Das

Gummi löst sich leicht in kaltem Wasser, und giebt eine schleimige Auflösung, und die Boraxsäure bleibt beim Glühen zurück und ertheilt dem damit geschütteltem Weingeist beim Brennen eine grüne Farbe.

Stannum chloratum liquidum.

(Stannum muriaticum oxydulatum liquidum. Flüssiges Zinnchlorür, salzsaures Zinnoxydul.)

Formel: $SnCl + xHCl + xAq$.

Bereitung. 1 Theil möglichst reines geraspeltes Zinn digerire man in einem gläsernen Kolben mit 4 Theilen reiner Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht bei gelinder Wärme im Sandbade so lange, bis keine merkliche Einwirkung auf das Metall mehr wahrzunehmen ist, verdünne hierauf das Ganze mit so viel reinem Wasser, dass es 12 Theile beträgt, filtrire und bewahre das Fitrat in einem mit Glasstöpsel versehenen Glase über einem Stück Zinn auf.

Vorgang. Metallisches Zinn löst sich in concentrirter Salzsäure zwar etwas langsam, aber, besonders mit Unterstützung gelinder Wärme, vollständig auf. Das Chlor der Salzsäure tritt dabei an das Zinn und der Wasserstoff entweicht.

1 M.-G. Sn und 1 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. SnCl und 1 M.-G. H.

725 Theile Zinn bedürfen also 455 Theile wasserfreie oder 1750 Theile wasserhaltige Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht. Um aber theils eine Solution zu erhalten, und, weil während der Digestion stets eine Portion Salzsäure entweicht, muss die der Rechnung nach nöthige Menge Säure beinahe verdoppelt werden. Die reine Verbindung SnCl löst sich in Wasser nicht auf, sondern zersetzt sich in ein basisches Salz, welches in weissen Flocken niederfällt, und in ein saures, welches aufgelöst bleibt.

3 M.-G. SnCl und 3 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $SnCl + SnO + 2\,HO$ und 1 M.-G. $SnCl + HCl$.

Desshalb muss man auch, um mit dem trocknen Zinnchlorür eine vollständige Auflösung zu bekommen, dem Wasser eine nicht unbedeutende Menge Salzsäure hinzufügen. Sollte, was in der Regel der Fall ist, bei dem obigen Verhältniss von 1 Theil Zinn

und 4 Theilen Säure eine kleine Menge des erstern ungelöst bleiben, so vermehre man darum die Säure nicht, denn jener Rückstand beträgt doch nur sehr wenig, und giebt die Gewissheit, dass in der Auflösung nur Chlorür vorhanden ist. Mitunter besteht dieser Rückstand aber auch aus andern, im Zinn etwa vorhandenen Metallen, als Arsen, Antimon (Kupfer, wenn noch Zinn gegenwärtig ist) und bildet dann ein schwärzliches Pulver. Man kann zwar annehmen, dass das meiste Arsen und Antimon mit dem Wasserstoff als Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff entwichen ist; indessen wird doch immer ein Theil der Einwirkung des Wasserstoffs entgangen, und, da die genannten Metalle an und für sich in Salzsäure unlöslich sind, niedergeschlagen worden seyn. Das Aufbewahren der filtrirten Solution über einem Stück Zinn hat zum Zweck, dieselbe im Zustande des Chlorürs zu erhalten.

Prüfung. Die auf die angegebene Weise bereitete Zinnchlorürlösung ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche keinen Geruch, aber einen sehr sauren und zusammenziehend metallischen Geschmack besitzt. Wird sie abgedampft, so entwickelt sich neben Wasserdämpfen auch Salzsäure, und es krystallisirt ein neutrales Salz mit 2 M.-G. Wasser $= SnCl + 2\,HO$ heraus, welches sich erst auf Zusatz einer gewissen Menge Salzsäure wiederum in Wasser auflöst (s. oben). An der Luft zersetzt sie sich nach und nach und lässt ein gelblichweisses Pulver von Zinnoxydhydrat fallen, während andererseits Zinnchlorid entsteht.

2 M.-G. SnCl, 2 M.-G. O und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $SnCl_2$ und 1 M.-G. $SnO_2 + HO$.

Gegenwart von metallischem Zinn beugt dieser Zersetzung vor, daher der oben anempfohlene Zusatz desselben; ohne diese Vorsicht verliert das Präparat bald seine Brauchbarkeit als Reagens. Es dient nämlich vorzüglich zur Ausmittelung des Goldes (s. Acidum hydrochloricum). So lange es noch reines Chlorür ist, bildet es mit Goldsolution einen blaugrauen Niederschlag, der nur einen Stich in's Purpurfarbige hat; enthält es aber schon Chlorid, oder mit andern Worten Chlorürchlorid, so sieht der Niederschlag mehr purpurfarben aus, und ist es bereits vollständig in Chlorid verwandelt, so entsteht gar kein Niederschlag. Nicht minder empfindlich zeigt sich das Reagens (aber auch nur im Zustande des Chlorürs) gegen Quecksilber. Die dem Oxydule entsprechenden Verbindungen dieses Metalles werden davon sogleich

grau gefällt. Der Niederschlag ist feinzertheiltes metallisches Quecksilber, und in der Auflösung befindet sich nun Zinnchlorid, oder mit diesem zugleich ein ihm entsprechendes Zinnoxydsalz, z. B.

2 M.-G. $SnCl$ und 2 M.-G. $Hg_2O + SO_3$ bilden:

1 M.-G. $SnCl_2$, 1 M.-G. $SnO_2 + 2\,SO_3$ und 4 M.-G. Hg.

Bei Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls fällt das Zinnoxyd mit dem metallischen Quecksilber (als Hydrat) nieder, weil es mit der Salpetersäure keine auflösliche Verbindung eingeht. — Die dem Oxyde entsprechenden Verbindungen des Quecksilbers geben mit Zinnchlorür erst einen weissen Niederschlag von Calomel (Hg_2Cl), der aber durch weitern Zusatz des Reagens sich gleichfalls in einen grauen von metallischem Quecksilber verwandelt, z. B.

1 M.-G. $SnCl$ und 2 M.-G. $HgCl$ bilden:

1 M.-G. $SnCl_2$ und 1 M.-G. Hg_2Cl.

Ferner: 1 M.-G. $SnCl$ und 1 M.-G. Hg_2Cl bilden:

1 M.-G. $SnCl_2$ und 2 M.-G. Hg.

Das im Handel vorkommende Zinn ist oft sehr unrein, und diese Verunreinigungen gehen dann zum Theil mit in das Zinnchlorür über. Während der Auflösung des Metalls in Salzsäure verflüchtigen sich, wie schon gesagt, etwa vorhandenes Arsen und Antimon entweder ganz oder zum Theil als Arsen- und Antimonwasserstoff (in welcher Verbindung der Marsh'sche Apparat am leichtesten zur Entdeckung führt, s. Acid. hydrochloric.); im letztern Falle scheidet sich zugleich ein schwärzliches Pulver aus, welches ausgewaschen, getrocknet und auf Kohle vor dem Löthrohre behandelt das Arsen an dem auftretenden Knoblauchgeruche, und das Antimon an dem um den Glühraum sich bildenden weissen Beschlage und den Metallkügelchen zu erkennen giebt. Wie nun leicht einzusehen, kann von diesen beiden dem Zinn etwa anhängenden Metallen das Zinnchlorür keine Spur enthalten. Dasselbe ist der Fall mit einer andern Verunreinigung, dem Schwefel, welcher beim Auflösen mit dem Wasserstoff entweicht. Kupfer, obgleich an und für sich in Salzsäure unlöslich, wird doch, beim Zutritt der Luft in Oxyd übergehend, aufgenommen, und giebt sich durch überschüssiges Ammoniak an der über dem präcipitirten Zinnoxydulhydrat stehenden blauen Flüssigkeit kund. Eisen entdeckt man durch die auf Zusatz von Schwefelcyankalium eintretende blutrothe Färbung, nachdem man zuvor die Zinnsolution mit etwas Königswasser behandelt hat, um das Eisen in

Chlorid zu verwandeln. Enthält das Zinn Blei, so schlägt sich diess, wenn nicht zu wenig davon vorhanden, aus der salzsauren Lösung in Nadeln nieder: kleinere Mengen werden durch schwefelsaures Natron nachgewiesen, welches einen fast völlig unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd erzeugt.

Stannum bichloratum.

(Spiritus fumans Libavii. Zinnchlorid, Libav's rauchender Geist.)

Formel: $SnCl_2$.

Bereitung. Ein Amalgam von 4 Theilen Zinn und 1 Th. Quecksilber, welches man durch Schmelzen des Zinnes und Einrühren des vorher erwärmten Quecksilbers bereitet hat, reibe man fein, schütte dasselbe, nebst 19 Theilen Quecksilberchlorid in hirsekorngroben Stücken, in eine durch vorheriges Erwärmen von aller Feuchtigkeit befreite Retorte, die wenigstens zwanzigmal mehr Raum einnimmt, vermenge beide Theile durch blosses Rütteln der Retorte miteinander, lege dieselbe ins Sandbad, füge eine trockne Vorlage an, und destillire so lange bei anfangs sehr mässiger Wärme, bis keine weissen Dämpfe mehr übergehen. Die Vorlage muss während der Operation abgekühlt werden. Das Destillat bewahre man in einem mit Glasstöpsel versehenen Glase auf. Sein Gewicht wird 6 Theile betragen.

Vorgang. Wenn metallisches Zinn und Quecksilberchlorid in dem gehörigen Verhältniss zusammen erhitzt werden, so entzieht das Zinn dem Quecksilbersalze alles Chlor und entweicht als leichtflüchtiges Zinnchlorid, welches sich in der Vorlage zu einer Flüssigkeit verdichtet, und metallisches Quecksilber bleibt zurück.

1 M.-G. Sn und 2 M.-G. HgCl bilden:
1 M.-G. $SnCl_2$ und 2 M.-G. Hg.

725 Theile Zinn erfordern daher 3386 Theile Quecksilberchlorid, oder 4 Theile beinahe 19 Theile. Das oben vorgeschriebene metallische Quecksilber hat bloss den Zweck, das Zinn fein zu zertheilen. Das Quecksilbersalz darf aber weder feingerieben, noch mit dem Zinnamalgam innig vermengt werden, denn die erste Einwirkung ist selbst bei der gelindesten Wärme von einer Explosion begleitet, wodurch ein Theil des Gemenges emporgeschleu-

dert und, wenn beide Theile innig gemengt waren, mit Gewalt unfehlbar in die Vorlage geworfen wird; mag auch die Retorte noch so geräumig sein, der Versuch ist dann vernichtet. Allerdings bildet sich in Folge dieser ersten heftigen Reaction immer ein weisser Beschlag an den obern Wänden der Retorte; doch leidet dadurch das Präparat selbst nicht. Dieser weisse pulverige Ansatz oberhalb des Bodens, auf welchem sich nun das metallische Quecksilber angesammelt findet, besteht aus Quecksilberchlorür und Zinnchlorür. Die Hitze während der ganzen Arbeit ist zu schwach, um diese beiden Körper als wirklich aufsublimirt sich denken zu können, sie müssen also auf mechanischem Wege, und zwar durch das im Anfange stattfindende Aufstossen, dahin gelangt seyn. Ihre Bildung lässt sich so erklären, dass das Quecksilberchlorid nicht auf einmal alles Chlor verliert, und das Zinn ebenfalls nicht auf einmal in Zinnchlorid, sondern erst in Chlorür und dann in Chlorid verwandelt wird; es ist nun ein Zeitpunkt denkbar, wo die Masse ganz oder zum Theil aus Quecksilberchlorür und Zinnchlorür besteht; dieser ist aber auch zugleich der Moment des Aufstossens, oder mit andern Worten: unmittelbar darauf verwandelt sich das Zinnchlorür in Chlorid und das Quecksilberchlorür in Metall, und diese Reaction geschieht mit einer gewissen Heftigkeit, wodurch ein Theil der Masse aufgeworfen wird, und auf diese Weise der vollständigen Umwandlung in jene beiden Produkte: $SnCl_2$ und Hg entgeht. — Wenn der Apparat nicht kurz vor der Bereitung des Präparats gut ausgetrocknet war, so bildet sich, ausser dem gedachten weissen Beschlage, auch ein krystallinischer Anflug im Retortenhalse, welcher wasserhaltiges Zinnchlorid $= SnCl_2 + 2\,HO$ ist, mithin die Ausbeute an wasserfreiem Zinnchlorid beeinträchtigt.

Prüfung. Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine klare, farblose Flüssigkeit von 2,28 spec. Gew., sehr heftigem widrigem Geruche und äusserst ätzendem zusammenziehendem Geschmacke. An der Luft bildet es einen weissen starken Rauch, indem es die darin befindlichen Wasserdünste verdichtet und krystallinisches wasserhaltiges Chlorid (s. oben) bildet. In letztere Verbindung kann man es durch Zusatz von $^1/_7$ seines Gewichts Wasser vollständig verwandeln, die krystallinische Masse löst sich aber in einer grössern Menge Wasser wieder leicht und vollständig auf. Sein Verhalten in der Hitze erhellet schon aus der Bereitung. Sein Kochpunkt liegt bei 120° C. Die verdünnte Auflösung darf

mit Goldchlorid oder Quecksilberchlorid keine Veränderung erleiden, widrigenfalls Zinnchlorür darin wäre (s. das vorige Präparat.)

Stannum oxydatum.

(Zinnoxyd).

Formel: $SnO_2 + HO$.

Bereitung. In einen gläsernen Kolben gebe man 15 Theile reine Salpetersäure von 1,200 spec. Gew. und 15 Theile Wasser, setze nach und nach in kleinen Portionen 5 Theile geraspeltes Zinn hinzu und erwärme, wenn alles Zinn eingetragen und die heftigste Einwirkung vorüber ist, das Ganze im Sandbade unter fleissigem Umschütteln so lange, bis sich keine gelbbraunen Dämpfe mehr im Kolben zeigen. Die weisse breiige Masse giesse man hierauf in einen Hafen, in welchem sich gegen 200 Theile Wasser (am besten warmes) befinden, rühre anhaltend um, lasse absetzen, dekantire, giesse wiederum frisches Wasser auf, und wiederhole das Auswaschen auf diese Weise so oft, als das Wasser ein hineingetauchtes Lackmuspapier noch röthet. Den von aller anhängenden Säure befreiten Niederschlag sammle man auf einem leinenen Seihetuche und trockne ihn in gelinder Wärme. Er wird $6^1/_2$ Theile betragen.

Arbeitet man im Grossen, so nehme man, um die ihres Sauerstoffs zum Theil beraubte Salpetersäure nicht zu verlieren, die Operation in einer tubulirten Retorte vor, an welche eine etwas Wasser enthaltende Vorlage gefügt ist.

Vorgang. Das Zinn verhält sich gegen Salpetersäure je nach der Stärke der letztern und der Temperatur wesentlich verschieden. Wird in sehr verdünnte Salpetersäure (z. B. 1 Theil Säure von 1,2 und 5 Theile Wasser) nach und nach und unter Vermeidung jeder Erhitzung Zinn eingetragen, so löst sich dasselbe vollständig und ohne Gasentwicklung auf. Die Auflösung enthält salpetersaures Zinnoxydul, daneben aber noch salpetersaures Ammoniak. Ammoniak und Zinnoxydul sind hier durch Wasserzerlegung und zwar auf die Weise entstanden, dass der Stickstoff einer Portion Salpetersäure sich mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, und das Zinn sich mit dem Sauerstoff der Salpetersäure so-

wohl, wie mit dem des Wassers zu Oxydul verbunden hat. Beide neuerzeugten Basen treten dann an den Rest der Salpetersäure.

8 M.-G. Sn, 10 M.-G. NO_5 und 3 M.-G. HO bilden:

8 M.-G. SnO + NO_5 und 1 M.-G. NH_3 + NO_5.

Wenn aber die Auflösung längere Zeit sich selbst überlassen bleibt oder schneller, wenn sie erwärmt wird, so zerlegt sie sich; alles Zinnoxydul schlägt sich als Oxydhydrat nieder, freie Salpetersäure tritt auf und Stickoxydgas entweicht, verwandelt sich aber, sowie es an die Luft kommt, in Untersalpetersäure, und erscheint daher in braungelben Dämpfen.

24 M.-G. SnO + NO_5 und 24 M.-G. HO bilden:

24 M.-G. SnO_2 + HO, 16 M.-G. NO_5 und 8 M.-G. NO_2.

Kommt das Zinn mit stärkerer Säure zusammen, so entsteht zwar auch anfangs salpetersaures Ammoniak und Zinnoxydul, letzteres aber kann wegen der durch die heftigere Einwirkung frei werdenden Wärme nur momentan bestehen, man sieht daher sogleich Zinnoxyd sich ausscheiden und braungelbe Dämpfe aufsteigen, und der ganze Process stellt sich nun in folgendem Schema dar:

24 M.-G. Sn, 30 M.-G. NO_5 und 33 M.-G. HO bilden:

24 M.-G. SnO_2 + HO, 3 M.-G. NH_3 + NO_5, 16 M.-G. NO_5 und 8 M.-G. NO_2.

Nimmt man also auf 24 M.-G. Zinn 30 M.-G. Salpetersäure und erhitzt, so sind nach beendigter Oxydation von den angewandten 30 M.-G. Säure noch 16 M.-G. verfügbar, und können auf eine neue Portion Zinn oxydirend wirken. Vom praktischen Standpunkte aus bedarf man daher auf 24 M.-G. Zinn nur 14 M.-G. Salpetersäure, oder auf 11600 Theile Zinn nur 9450 Theile wasserfreie oder 35000 Theile wasserhaltige Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. (worin 27 Proc. wasserfreie). Das Zinn braucht nicht gerade chemisch rein zu seyn, denn die etwa darin vorhandenen Metalle (Arsen, Eisen, Kupfer, Blei), selbst Spuren von Schwefel, oxydiren sich gleichzeitig mit und bleiben aufgelöst. Nur Antimon dürfte nicht zugegen seyn, weil es sich, gleich dem Zinn, in ein unlösliches Oxyd verwandelt. Damit die Reaction nicht zu stürmisch erfolge, muss das Zinn nach und nach der Säure zugesetzt werden. Durch Auswaschen wird die anhängende Säure vollständig beseitigt.

Prüfung. Das auf die beschriebene Weise dargestellte Zinnoxyd bildet zerrieben ein fast weisses (gelblichweisses), unter

starker Vergrösserung krystallinisch erscheinendes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. In der Glühhitze verliert es sein Wasser und färbt sich dunkelgelb, nimmt aber beim Erkalten seine frühere gelblichweisse Farbe wieder an. In Wasser ist es unlöslich; feuchtes Lackmuspapier wird aber davon, wie von einer schwachen Säure, geröthet. In Salzsäure löst es sich ebenfalls nicht auf, bindet aber eine gewisse Menge derselben (gegen 14 Proc.) zu einem basischen Chlorid $= SnCl_2 + 5\,SnO_2$, welches, nach Absonderung der überschüssigen Salzsäure durch Auswaschen, in Wasser löslich ist. Schwefelsäure verhält sich wie Salzsäure, die damit erzeugte Verbindung des Zinnoxyds wird aber auch vom Wasser nicht aufgenommen, sondern dadurch nur ihrer Säure wieder beraubt.*) Das geglühete Oxyd verhält sich gegen Säuren ganz indifferent; um dasselbe, sowie das mit Salpetersäure bereitete Hydrat in Säuren vollständig löslich zu machen, muss es zuvor mit Alkali geglüht werden. Spielt die Farbe des Zinnoxyds in's Graue, so enthält es metallisches Zinn; beim Behandeln mit Salzsäure entsteht dann eine Gasentwicklung. Entwickelt sich beim Behandeln mit Salzsäure kein Gas, erfolgt aber in der abfiltrirten Säure durch Goldchlorid eine purpurrothe Färbung, so ist Zinnoxydul zugegen. Verdünnte Salpetersäure darf dem Oxyde nichts Lösliches entziehen, muss sich daher ohne Rückstand verflüchtigen. Bleibt ein Rückstand, so ist dieser auf Eisen, Kupfer, Blei zu untersuchen (s. Stann. chloratum). Antimonoxyd giebt sich auf Kohle vor dem Löthrohre durch das Auftreten weisser Dämpfe und das Beschlagen der Kohle mit einem weissen Pulver zu erkennen, während das reine Zinnoxyd entweder unverändert bleibt oder (in der innern Flamme) zu einem Metallkorn reducirt wird.

Anmerkung. Aus dem vorstehenden Präparate erhält man *chemischreines Zinn*, wenn man 6 Theile desselben mit 1 Th. gepulverter Holzkohle und 12 Th. wasserfreiem kohlensaurem Natron in einem Graphittiegel so lange glühet, bis

*) Das aus dem Zinnchlorid durch Alkalien niedergeschlagene Zinnoxydhydrat löst sich dagegen vollkommen und leicht in Salz- und Schwefelsäure. Die Ursache dieses abweichenden Verhaltens der auf verschiedene Weise dargestellten Zinnoxydhydrate liegt in ihrem ungleichen Cohäsions-Zustande und der ungleichen Gruppirung ihrer Moleküle. Das durch Fällen mit Alkalien erhaltene ist nämlich weit lockerer und amorph; kocht man es aber mit Wasser, so wird es krystallinisch und unlöslich.

das Gemenge ruhig fliesst, dann erkalten lässt und den Tiegel zerschlägt. Unter der Schlacke befindet sich der Metallkuchen, welcher $4^1/_2$—$4^2/_3$ Theile wiegen wird. — Die Kohle entzieht dem Zinnoxyde den Sauerstoff und entweicht nebst dem Hydratwasser als Kohlenoxydgas.

1 M.-G. $SnO_2 + HO$ und 2 M.-G. C bilden:
1 M.-G. Sn, 2 M.-G. CO und 1 M.-G. HO.

1037 Theile Oxydhydrat erfordern mithin 150 Theile Kohlenstoff. Das kohlensaure Natron dient hier hauptsächlich als Flussmittel, um die reducirten Theile des Zinns zu vereinigen, widrigenfalls kein zusammenhängender Regulus erzeugt wird, dann aber auch zum Schutze des gebildeten Metalls vor dem oxydirenden Einflusse der Luft.

Stannum oxydulatum.

(Zinnoxydul.)

Formel: $SnO + HO$.

Bereitung. a) des Hydrats. 1 Theil Zinn wird auf die in dem Artikel „Stann. chlorat." angegebene Weise in 4 Theilen Salzsäure von 1,130 spec. Gew. aufgelöst, die Solution nöthigenfalls filtrirt, mit viel Wasser verdünnt, und so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron versetzt, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Man bedarf zu diesem Zwecke beinahe 4 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser durch Absetzenlassen und Dekantiren wiederholt ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt $1^1/_3$ Theile.

Des käuflichen Zinnsalzes kann man sich zur Darstellung dieses Präparates nicht bedienen, weil dasselbe stets etwas Chlorid enthält, mithin einen oxydhaltigen Niederschlag giebt.

b) des wasserfreien. Die nach a) angefertigte Auflösung des Zinnes in Salzsäure dampfe man in einer porcellanenen Schale bei Anwesenheit eines Stückes Zinn auf dem Sandbade zur Trockne ab, entferne das etwa noch vorhandene Metall, reibe das Salz fein, setze auf 10 Theile desselben 16 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, fahre mit dem Reiben fort, bis alles in einen feinen Brei verwandelt worden, und erwärme

denselben im Sandbade unter beständigem Umrühren so lange, bis seine weisse Farbe vollständig in eine schwärzliche übergegangen ist. Hierauf wasche man die Masse mit Wasser aus, und trockne den Rückstand in gelinder Wärme. Er wird 7 Theile wiegen.

Vorgang. a) Die Theorie der Bildung des Zinnchlorürs findet sich in dem betreffenden Artikel. Durch kohlensaures Natron wird das Salz zerlegt, der Sauerstoff des Natrons geht an das Zinn, bildet Oxydul und dieses fällt mit einem gleichen M.-G. Wasser verbunden nieder, während das entstandene Chlornatrium aufgelöst bleibt, und die Kohlensäure entweicht.

1 M.-G. SnCl und 1 M.-G. $NaO + CO_2 + 10\,HO$ bilden:
1 M.-G. $SnO + HO$, 1 M.-G. NaCl, 1 M.-G. CO_2 u. 9 M.-G. HO.

Das reine Zinnchlorür hat die Zahl 1168, demgemäss auf 725 Theile aufgelöstes Zinn nur 1788 Theile Soda nöthig wären; da aber das erstere, um in flüssiger Form zu existiren, einen Ueberschuss von Salzsäure bedarf, so kann man sich eher an die überhaupt verbrauchte Salzsäure halten, um den ohngefähren Bedarf an Soda darnach zu bestimmen. Die Salzsäure von 1,130 spec. Gew. (worin 26 Proc. wasserleere) hat die Zahl 1750, folglich gebraucht man, die während der Digestion verdampfte Säure abgerechnet, beinahe ein ihr gleiches Gewicht Soda.

b) Das wasserfreie Zinnoxydul kann durch Glühen des Hydrats erhalten werden; diese Operation erfordert aber den vollständigen Ausschluss der Luft, die am besten durch eine Atmosphäre von reiner Kohlensäure ersetzt wird. Ohne diese Vorsicht geht das Oxydul in Oxyd über. Bequemer erreicht man denselben Zweck, wenn trocknes Zinnchlorür mit krystallisirter Soda, ohne weitern Zusatz von Wasser, behandelt wird. Während des Abdampfens der Zinnchlorürlösung zur Trockne verhindert man den theilweisen Uebergang des Chlorürs in Chlorid durch die Gegenwart von metallischem Zinn. Beim Zusammenreiben des trocknen Salzes mit krystallisirter Soda zersetzen sich beide sogleich gegenseitig in Zinnoxydulhydrat, Chlornatrium und Kohlensäure, und das meiste Krystallwasser der Soda wird frei, daher das Gemisch nicht trocken bleibt, sondern nach und nach die Consistenz eines dünnen Breies annimmt; beim Erhitzen trennt sich auch das Hydratwasser vom Zinnoxydul und letzteres giebt nun der Masse ein schwärzliches Ansehen.

1 M.-G. SnCl und 1 M.-G. NaO + CO_2 + 10 HO bilden: 1 M.-G. SnO, 1 M.-G. NaCl, 1 M.-G. CO_2 und 10 M.-G. HO.

1168 Theile Zinnchlorür bedürfen also 1788 Theile Soda. Die Wasser anziehende Kraft des entstandenen Kochsalzes, welches nicht einmal so viel Wasser vorfindet, um sich vollständig aufzulösen, ist hier die Ursache, dass das Zinnoxydul sein Hydratwasser verliert.

Beide Niederschläge, der des Hydrats sowohl wie der des wasserfreien Oxyduls, verändern sich beim Auswaschen und Trocknen nicht.

Prüfung. Das wasserfreie Zinnoxydul ist ein schwarzes, einen Stich ins Graublaue zeigendes, das wasserhaltige ein milchweisses Pulver. Beide sind geruch- und geschmacklos. An der Luft verändern sie sich bei gewöhnlicher Temperatur, und selbst in der Wärme nicht; in der Glühhitze gehen sie aber in das Oxyd über. Auf Kohle reduciren sie sich zu Metall. In Salz- und Schwefelsäure lösen sie sich vollständig auf, und geben mit Gold- und Quecksilbersalzen die bekannten Niederschläge (s. Stann. chloratum). Schwefelwasserstoff präcipitirt dieselben dunkelbraun; spielt der Präcipitat in's Gelbe, so enthält er (gelbes) Doppeltschwefelzinn, und zeigt dadurch an, dass das Zinnoxydul nicht frei von Oxyd ist. Geringe Mengen Oxyd lassen sich indessen nicht leicht an der Farbe des Niederschlags, sondern sicherer dadurch erkennen, dass derselbe von Salzsäure nicht vollständig aufgelöst wird; das Doppeltschwefelzinn bleibt dabei zurück. Wird die salzsaure Lösung durch Wasser getrübt, so deutet diess auf die Gegenwart von Antimonoxyd (s. Stibium chloratum). Kupfer, Eisen, Blei werden, wie bei Stannum chloratum angegeben, erkannt.

Stannum bisulphuratum.

(Aurum musivum. Doppeltschwefelzinn, Musivgold.)

Formel: SnS_2.

Bereitung. 12 Theile Zinn bringe man in einem hessischen Tiegel zum Schmelzen, setze 5½ Theile zuvor erwärmtes Quecksilber hinzu, zerreibe das Amalgam in einem porcellanenen Mörser, vermenge es innig mit 6 Theilen gepul-

vertem Salmiak und 7 Theilen gepulvertem Schwefel, schütte das Gemenge in einen weithalsigen Glaskolben, welcher nur zur Hälfte davon angefüllt wird, setze denselben in's Sandbad, umgebe ihn zur Hälfte seiner Höhe mit Sand, und erhitze durch Kohlenfeuer so lange, bis aller Salmiak verflüchtigt ist und Schwefeldämpfe aufzusteigen beginnen. Nach vollständigem Erkalten zerschlage man den Kolben, entferne die unter der bräunlichgelben Masse befindliche harte stahlgraue Rinde, zerreibe erstere und bewahre sie als das reine Präparat auf. Die Ausbeute beträgt gegen 12 Theile.

Vorgang. Wenn Zinn mit einem Ueberschuss von Schwefel erhitzt wird, so bildet sich das höchste Schwefelzinn $= SnS_2$. Damit aber alles Zinn geschwefelt werde, muss es sich im Zustande der feinsten Zertheilung befinden, welchen Zweck man durch die vorherige Amalgamation mit Quecksilber erreicht. Das Quecksilber verwandelt sich dabei in Cinnober.

4 M.-G. Sn, 1 M.-G. Hg und 9 M.-G. S bilden:
4 M.-G. SnS_2 und 1 M.-G. HgS.

2900 Theile Zinn und 1250 Theile Quecksilber bedürfen also 1800 Theile Schwefel. In dem obigen Verhältnisse findet sich nur ein kleiner Ueberschuss von Schwefel. Der Salmiak soll bloss dazu dienen, durch sein Verdampfen die zu grosse Hitze zu mildern, weil sonst das höchste Schwefelzinn leicht wieder einen Theil Schwefel fahren lässt und zum niedrigsten Schwefelzinn $= SnS$ reducirt wird. Im Anfange entwickelt sich durch Einwirkung eines Theils des gebildeten Schwefelzinns auf Salmiak: Schwefelammonium und Zinnchlorid.

1 M.-G. SnS_2 und 2 M.-G. $NH_4 + Cl$ bilden:
1 M.-G. $SnCl_2$ und 2 M.-G. $NH_4 + S$.

Sobald die Dämpfe des Schwefelammoniums die atmosphärische Luft berühren, zersetzen sie sich in Ammoniak und Schwefelwasserstoff

$$NH_4 + S = NH_3 + HS,$$

von denen das letztere durch Aufnahme von 1 M.-G. O wieder in Schwefel und Wasser verwandelt wird. Der grösste Theil des Salmiaks entgeht aber dieser Umwandlung in Schwefelammonium, weil er bald auf die Oberfläche der Schwefelverbindungen getrieben wird. Durch stärkeres Erhitzen entwickelt sich neben dem Salmiak auch der Cinnober und setzt sich im obern Theile des Kolbens als ein grauer Sublimat an, welcher von Zinnchlorid

und Salmiak untermengt und umgeben ist. Endlich fängt das höchste Schwefelzinn, bei fortgesetzter Erhitzung, an, sich zu zersetzen und Schwefel zu verlieren. Diesen Zeitpunkt, der sich durch den charakteristischen Geruch des Schwefeldampfes zu erkennen giebt, muss man abwarten, weil er die Gewissheit verschafft, dass alles Zinn in die höchste Schwefelungsstufe verwandelt worden ist, — dann aber den Kolben vom Feuer entfernen, um keinen zu grossen Verlust zu erleiden. Demungeachtet wird man unter dem Musivgolde stets eine, gewöhnlich den sechsten Theil der ganzen Masse betragende stahlgraue Kruste von einfachem Schwefelzinn finden, die sich zum Theil schon gebildet hatte, ehe noch alles Zinn zum Bisulphuret geworden war, und entfernt werden muss. Daher, und wegen Zersetzung einer kleinen Menge Bisulphuret durch Salmiak (s. oben), fällt auch die Ausbeute, welche von 12 Theilen Zinn wenigstens 15 Theile betragen müsste, niedriger aus.

Prüfung. Das doppelte Schwefelzinn bildet bräunlichgelbe bis goldgelbe glänzende, fettig anzufühlende, geruch- und geschmacklose Schuppen. In der Hitze giebt es zunächst die Häfte seines Schwefels ab und hinterlässt einfach Schwefelzinn, welches sich bei Abschluss der Luft nicht weiter verändert, an der Luft aber in entweichende schweflige Säure und in Zinnoxyd verwandelt wird. Von den einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, vom Königswasser aber unter Abscheidung von Schwefel zu Zinnchlorid aufgelöst.

3 M.-G. SnS_2, 6 M.-G. HCl und 1 M.-G. NO_5 bilden:
3 M.-G. $SnCl_2$, 6 M.-G. S, 6 M.-G. HO und 2 M.-G. NO_2.
Ein kleiner Theil Schwefel oxydirt sich dabei durch die Salpetersäure zu Schwefelsäure.

Stibium purum.

(Regulus antimonii. Reines Antimon, Spiessglanzkönig,)

Formel: Sb.

Bereitung. a) Ein Gemenge von 100 Theilen gepulvertem Schwefelantimon, 44 Th. Eisenfeile, 10 Th. wasserfreiem schwefelsaurem Natron und $3^1/_3$ Th. gepulverter Holzkohle drücke man in einen Graphittiegel, welcher

42*

nur zu $^3/_4$ davon angefüllt wird, ein, bedecke denselben lose mit einem Ziegelstein, und erhitze ihn in einem Windofen durch allmählig zu verstärkendes Feuer. Wenn die Masse in vollständigen Fluss gekommen ist, unterhalte man das Feuer noch eine halbe Stunde hindurch, hebe dann den Tiegel aus dem Ofen und lasse ihn bedeckt erkalten. Hierauf zerschlage man den Tiegel und befreie den im untern Theile desselben befindlichen Metallkuchen von den Schlacken. Die Ausbeute an Metall beträgt gegen 60 Theile.

16 Theile eines solchen oder des käuflichen bleifreien Antimons schmelze man mit $^1/_3$ Theil Schwefeleisen zusammen, und unterwerfe diesen eisenhaltigen Regulus folgenden Behandlungen. 16 Theile desselben vermenge man im gepulverten Zustande mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. wasserfreiem kohlensaurem Natron, schmelze das Gemenge in einem Graphit- oder hessischen Tiegel, erhalte die Masse, mit der Vorsicht, dass keine Kohlen hineinfallen, 1 Stunde lang im Flusse und lasse hierauf erkalten. Den von den Schlacken befreiten Regulus vermenge man abermals mit $1^1/_2$ Th. kohlenraurem Natron, erhalte ihn eine Stunde lang im Flusse, und wiederhole dieses Schmelzen endlich zum dritten Male mit 1 Th. kohlensaurem Natron. Sollte die jetzt über dem Metalle befindliche Schlacke noch sehr gefärbt (gelb) seyn, und eine Probe des Metalls vor dem Löthrohre auf Kohle noch einen Knoblauchgeruch verbreiten, so müsste dasselbe zum vierten Male mit 1 Th. kohlensaurem Natron geschmolzen werden. Die Ausbeute an reinem Antimon wird von 16 Theilen des rohen Regulus 14—15 Theile betragen.

b) Steht bleifreies Antimon nicht zu Gebote, so muss man sich zur Gewinnung eines reinen Regulus der folgenden Methode bedienen. 8 Theile reines Antimonoxyd reibe man mit 1 Theil gepulverter Holzkohle innig zusammen, drücke das Gemenge so fest als möglich in einen hessischen oder Passauer Tiegel, bedecke es mit einer 2 Zoll hohen Lage Kochsalz und erhitze langsam bis zum Glühen, wobei man die an Volum immer mehr abnehmende Masse von Zeit zu Zeit hinabdrückt. Findet man, wenn kein Zusammensinken mehr erfolgt, beim Durchstechen der Kochsalzdecke die darunter befindliche Masse bereits in flüssiges Metall verwandelt, so verstopfe man die gemachte Oeffnung gleich wieder mit einer neuen Portion Kochsalz,

glühe noch $^1/_4$ Stunde lang roth und nehme dann den Tiegel aus dem Feuer. Nach dem Erkalten sondere man die Kochsalzdecke so gut als möglich ab, und koche den Tiegel sammt den Schlacken mit Wasser aus, wodurch sich letztere auflösen und das Metall rein zurücklassen. 8 Theile Antimonoxyd liefern etwa 6 Theile Ausbeute.

Vorgang. a) Wird schwarzes Schwefelantimon = SbS_3 mit metallischem Eisen in dem gehörigen Verhältnisse zusammengeschmolzen, so vereinigt sich der Schwefel des erstern mit dem Eisen, das Antimon sammelt sich, wegen seiner grössern specifischen Schwere, im untern Theile des Tiegels und das Schwefeleisen bildet über demselben eine schützende Decke, die sogenannte Schlacke.

1 M.-G. SbS_3 und 3 M.-G. Fe bilden:
1 M.-G. Sb und 3 M.-G. FeS.

2212 Theile Schwefelantimon erfordern also 1050 Th. Eisen, oder 100 Theile des erstern 47 Theile des letztern. Weil aber während der Schmelzung immer ein kleiner Verlust an Schwefelantimon stattfindet, so muss die Quantität des Eisens etwas verringert werden, widrigenfalls eine schwerschmelzbare Legirung von Antimon und Eisen entstehen würde. Wegen der Schwerschmelzbarkeit des entstandenen Schwefeleisens ist es kaum zu verhüten, dass nicht etwas Schwefeleisen dem Antimon beigemengt bleibt, daher ein solcher Regulus, wenn er anders brauchbar seyn soll, noch einmal mit Zusatz von Salpeter u. dergl. umgeschmolzen werden muss. Jener Uebelstand lässt sich aber gleich bei der ersten Schmelzung beseitigen, wenn das Schwefeleisen in eine leichtflüssigere Verbindung verwandelt wird. Diesen Zweck erreicht man durch das Schwefelnatrium, welches aus der Einwirkung der Kohle auf das schwefelsaure Natron entsteht.

1 M.-G. $NaO + SO_3$ und 4 M.-G. C bilden:
1 M.-G. NaS und 4 M.-G. CO.

890 Theile schwefelsaures Natron bedürfen mithin 300 Th. Kohlenstoff zur Reduction. Die gebildete Schlacke von Schwefelnatrium-Schwefeleisen wird von dem Regulus sorfältig entfernt, was ohne Mühe gelingt.

Der so gewonnene Regulus ist indessen keineswegs rein zu nennen, sondern enthält stets noch etwas Eisen, Spuren von Schwefel, Kupfer, Arsen, mitunter auch Blei. Durch Schmelzen

mit Schwefelantimon und kohlensaurem Natron werden ihm diese Verunreinigungen, bis auf das etwa vorhandene Blei, vollständig entzogen. Mitunter will es aber auf diesem Wege nicht glücken, das Arsen vollständig zu entfernen; die Ursache davon ist Mangel an Eisen oder vielmehr Schwefeleisen. Schmilzt man daher den Regulus zuvor mit 2 Proc. Schwefeleisen zusammen, so gelingt die nachherige Reinigung immer, weil, wie es scheint, das Schwefeleisen sich mit dem Arsen zu Arsenkies ($FeS_2 + FeAs$) vereinigt hat, in welchem Zustande das Arsen leichter mit dem nachherigen Zuschlage in Wechselwirkung tritt. Das Schwefelantimon giebt dabei seinen Schwefel zum Theil an die elektropositiven Metalle (Eisen und Kupfer), welche eine grössere Verwandtschaft dazu besitzen, und den Rest desselben, der zur Schwefelung jener Metalle nicht mehr erforderlich ist, an das kohlensaure Natron, welches, in Schwefelnatrium umgewandelt, sich nun mit den Schwefelmetallen zu einer leichtflüssigen Masse vereinigt. Die Kohlensäure der Soda entweicht, der Sauerstoff des Natrons tritt aber an das Arsen und bildet Arsensäure, welche mit einem andern Theile Natron in Verbindung geht. Die erste Schlacke enthält also, ausser überschüssigem kohlensaurem Natron: Schwefeleisen, Sehwefelkupfer, Schwefelnatrium und arsensaures Natron. Die zweite und folgende Schmelzung mit kohlensaurem Natron (ohne Schwefelantimon) hat zum Zweck, dem Regulus die letzten Antheile jener bereits geschwefelten Metalle und des Arseniks zu entziehen. Ist nach der dritten Schmelzung die Schlacke noch sehr gelb gefärbt, so muss, zumal wenn eine Probe des Metalls vor dem Löthrohre auf Kohle noch einen Gehalt von Arsen durch den Knoblauchgeruch, den dieses bei seiner Verdampfung verbreitet, anzeigt, — zum vierten Male mit Soda geschmolzen werden. Das Hineinfallen von Kohlen in die schmelzende Masse muss desshalb verhütet werden, weil dadurch Arsen aus der Schlacke wieder reducirt wird. — Der Verlust, welchen man sowohl bei der Reduction des rohen Schwefelantimons, als auch bei der Reinigung des rohen Regulus erleidet, rührt theils von der Flüchtigkeit des Antimons selbst, theils von der leichten Oxydation desselben und der Flüchtigkeit seines Oxydes in der Glühhitze her.

b) Das aus dem Schwefelantimon nach Artikel „Stibium oxydatum, a" bereitete Antimonoxyd ist vollkommen frei von fremden Metallen. Kohle entzieht ihm den Sauerstoff und verwandelt

es in Metall, während Kohlenoxyd (und Kohlensäure) nebst dem Hydratwasser des Oxydes fortgehen.

1 M.-G. SbO_3 + HO und 3 M.-G. C bilden:

1 M.-G. Sb, 3 M.-G. CO und 1 M.-G. HO.

2025 Theile Antimonoxyd erfordern also 225 Theile reinen Kohlenstoff, oder 9 Theile 1 Theil; ein kleiner Ueberschuss von Kohle muss aber schon desshalb genommen werden, weil sie kein ganz reiner Kohlenstoff ist. Die Decke von Kochsalz dient, um die Oxydation und Verflüchtigung des gebildeten Regulus möglichst zu verhüten. Das Auskochen der Schlacken hat zum Zwecke, einzelne darin steckende Metallkörner zu gewinnen; die Hauptmasse des Metalls liegt am Boden des Tiegels in einem zusammenhängenden Klumpen und löst sich nach Entfernung des Kochsalzes leicht von den Wänden ab.

Prüfung. Das gereinigte Antimon ist fast silberweiss, sehr glänzend, hart, spröde und von blättrig krystallinischem oder körnigem Gefüge. Sein spec. Gewicht beträgt 6,8. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bei 425° C. schmilzt es. In der Glühhitze zieht es den Sauerstoff der Luft leicht an, und verdampft als Oxyd in dicken weissen geruchlosen Dämpfen; besitzen dieselben einen knoblauchartigen Geruch, so deutet diess auf die Gegenwart von Arsen. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze unter Entwicklung schwefliger Säure zu einer weissen Masse von schwefelsaurem Antimonoxyd auf. Salpetersäure oxydirt das Antimon je nach dem Grade ihrer Concentration und der Temperatur zu Oxyd, antimoniger Säure oder Antimonsäure, löst aber nur Spuren dieser Oxydationsstufen auf. In Königswasser löst es sich vollständig zu einer klaren farblosen oder blassgelben Flüssigkeit, die Antimonchlorid = $SbCl_3$ enthält, und aus der das Antimon durch Wasser als basisches Chlorid fast vollständig wieder niedergeschlagen wird (s. Stibium chloratum). — Die, ausser Arsen, häufig vorkommenden Metalle, als Kupfer, Blei, Eisen lassen sich am besten auf die Weise ausmitteln, dass man das feingepulverte Antimon mit seinem halben Gewichte Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht und ebensoviel Wasser 1 Tag lang warm digerirt, die saure Flüssigkeit abfiltrirt, bis beinahe zur Trockne verdunstet, wieder mit Wasser verdünnt und in 3 Theile theilt. Zu dem einen Theile setze man Ammoniak im Ueberschuss; entsteht dadurch eine blaue Färbung, so

ist Kupfer; entsteht in dem andern Theil durch Schwefelcyankalium eine rothe Färbung, so ist Eisen, und entsteht in dem dritten Theile durch schwefelsaures Natron ein weisser Niederschlag, so ist Blei zugegen. Bleibt beim Verdünnen der beinahe bis zur Trockne verdunsteten salpetersauren Flüssigkeit mit Wasser ein weisser Rückstand, der, nach dem Auswaschen, mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen schwarz wird, so ist er schwefelsaures Bleioxyd, und zeigt an, dass das Antimon auch Schwefel enthält, der durch die Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt worden ist. Zeigt sich kein derartiger Rückstand und enthält die salpetersaure Flüssigkeit auch kein Blei, so kann natürlich doch Schwefel im Antimon, mithin Schwefelsäure in der sauren Flüssigkeit seyn, die dann leicht mit einem Barytsalz zu finden ist.

Stibium chloratum liquidum.

(Liquor stibii muriatici, Butyrum antimonii. Flüssiges Antimonchlorid, salzsaures Antimonoxyd, Spiessglanzbutter.)

Formel: $SbCl_3 + xHCl + xAq$.

Bereitung. 2 Theile gepulvertes rohes Schwefelantimon übergiesse man in einem geräumigen gläsernen Kolben nach und nach mit 8 Theilen roher Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht, setze den Kolben auf's Sandbad, füge, wenn keine merkliche Einwirkung mehr stattfindet, 1 Theil Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht hinzu, digerire noch so lange, bis im obern Theile des Kolbens keine gelbbraunen Dämpfe mehr sichtbar sind, und lasse erkalten. Die trübe gelbe Flüssigkeit gebe man auf ein Filter, das klar Durchgelaufene, etwa 9 Theile wiegende, in eine Retorte, lege diese ins Sandbad, destillire bei gelinder, kaum zum Kochen verstärkter Wärme so weit, bis die aus dem Retortenhalse fallenden Tropfen, in reinem Wasser aufgefangen, dasselbe weiss trüben, entferne hierauf die Retorte sogleich vom Feuer und leere den Inhalt nach dem Erkalten in ein mit Glasstöpsel verschliessbares Glas. Die Ausbeute wird 6 Theile, und das spec. Gewicht dieser Flüssigkeit 1,530 betragen. Soll das Präparat ein etwas geringeres spec. Gewicht besitzen,

so lässt sich diess leicht durch successiven Zusatz kleiner Mengen Wasser erreichen.

Als äusserliches Mittel entspricht das auf die eben angegebene Weise bereitete flüssige Chlorantimon seinem Zwecke. Es enthält aber noch alle Verunreinigungen des rohen Schwefelantimons, welche indessen durch Rectification entfernt werden können. Zu diesem Behufe erhitze man die die salzsaure Auflösung des Schwefelantimons enthaltende Retorte, wenn das Ueberdestillirte anfängt, sich mit Wasser milchig zu trüben (wenn also noch etwa 6 Theile übrig sind), nach gewechselter Vorlage, und von jezt an am besten über freiem Feuer so lange, bis der Rückstand **fast** ganz trocken ist, erwärme hierauf den Hals der Retorte seiner ganzen Länge nach, um die darin hängende feste Masse zu schmelzen und in die Vorlage überzuführen, und leere die letztere in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas aus. Das spec. Gewicht dieses **reinen** Antimonchloridliquors ist geringer als das des rohen, nämlich kaum 1,40, wovon der Grund in der nunmehrigen Abwesenheit der fremden Salze und in dem unvermeidlichen Verluste eines kleinen Theils Chlorantimon, der im Rückstande bleibt, liegt. Wollte man, um diesem Verluste zu begegnen, bis zur vollständigen Trockne abdampfen, so müsste zuletzt sehr stark erhitzt werden, was leicht eine Verflüchtigung von etwas Eisenchlorid u. s. w., folglich eine neue Verunreinigung des Destillats herbeiführen würde. Da bei dieser Rectification das Uebergehende immer concentrirter wird, so hat man es, wie leicht einzusehen, ganz in seiner Gewalt, auch Flüssigkeiten von grösserer specifischer Dichtigkeit zu gewinnen.

Vorgang. Schwefelantimon löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Antimonchlorid auf.

1 M.-G. SbS_3 und 3 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. $SbCl_3$ und 3 M.-G. HS.

2212 Theile schwarzes Schwefelantimon werden also durch 1365 Theile wasserfreie Salzsäure, welche in 5250 Theilen wasserhaltiger von 1,130 spec. Gewicht, in Chlorantimon und Schwefelwasserstoff verwandelt. Um aber eine Solution zu erhalten, muss die Salzsäure in bedeutendem Ueberschuss angewandt, d. h. es muss saures Chlorantimon gebildet werden, denn nur dieses löst sich, wenigstens in gewissem Grade, in reinem Wasser, während sich das neutrale augenblicklich dadurch zerlegt (s. wei-

ter unten). Im Anfange wirkt die Salzsäure sehr lebhaft ein, wesshalb sie, zur Verhütung des Uebersteigens, nur nach und nach zugesetzt werden darf; späterhin aber, wenn die Säure zum Theil absorbirt ist, hört die Reaction fast ganz auf, was sich durch den verdünnten Zustand, in welchen der noch freie Theil der Säure durch die schon vorhandene Chlorantimonlösung selbst versetzt ist, erklärt. Ein sehr bedeutender Ueberschuss von Salzsäure würde nun allerdings das noch vorhandene Schwefelantimon endlich auflösen; allein weit bequemer ist es, die Einwirkung durch einen kleinen Zusatz von Salpetersäure wieder zu beleben. Wegen noch frei vorhandener Salzsäure entsteht nun Königswasser (Chlor und Stickoxyd), welches aus dem noch ungelösten Schwefelantimon sogleich den Schwefel abscheidet (der sich also in diesem Falle nicht als Schwefelwasserstoff entwickelt, sondern, und zwar als ein grauer Ballen, niederschlägt), und an dessen Stelle das Chlor setzt, während das Stickoxyd $= NO_2$ entweicht, aber in Berührung mit der Luft sogleich braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure bildet. Das hiedurch erzeugte Chlorantimon bleibt mit dem bereits vorhandenen in der übrigen freien Salzsäure aufgelöst. Da die Einwirkung der Salpetersäure gegen das Ende gewöhnlich von einem plötzlichen Steigen der Flüssigkeit begleitet ist, so muss der Kolben wenigstens doppelt so geräumig seyn, als sein Inhalt beträgt. In folgendem Schema ist die Reaction der Salz- und Salpetersäure auf das Schwefelantimon versinnlicht:

1 M.-G. SbS_3, 3 M.-G. HCl und 1 M.-G. NO_5 bilden:
1 M.-G. $SbCl_3$, 3 M.-G. S, 3 M.-G. HO und 1 M.-G. NO_2.

Auch die fremden Metalle des Schwefelantimons (Eisen, Kupfer, Blei, Arsen) lösen sich mit auf; ferner bildet sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Schwefel ein wenig Schwefelsäure, die sogleich an das Blei tritt. Beim Filtriren bleibt, ausser diesem schwefelsauren Bleioxyd, der ausgeschiedene, aber mit geringen Mengen der Schwefelmetalle vermengte, daher graugefärbte Schwefel zurück. Enthielt das Schwefelantimon viel Blei, so kann auch ein Theil des schwerlöslichen Chlorbleies durch Filtration geschieden werden. Auswaschen darf man das Filtrum nicht, denn das noch darin befindliche Chlorantimon würde sich dadurch zersetzen, also doch theilweise im Papiere hängen bleiben, und die ablaufende Milch die übrige Solution nur verdünnen. Wird das gelbe Filtrat in einer Retorte erwärmt, so destillirt erst bloss wasserhaltige Salzsäure nebst dem etwa vorhandenen

Chlorarsen, und beobachtet man die Vorsicht, die Vorlage zu wechseln, oder die Destillation zu unterbrechen, wenn etwa $^1/_3$ der Solution übergegangen ist, so erleidet man keinen Verlust an Chlorantimon. Weiterhin verflüchtigt sich auch dieses (als saure Verbindung) und sammelt sich in der Vorlage als eine farblose Flüssigkeit an; der Gehalt des Rückstandes an Wasser und freier Säure nimmt aber immer mehr ab, bis zuletzt reines (von Wasser und freier Säure freies) Antimonchlorid entweicht und sich in dem kältern Theile des Retortenhalses als eine weisse krystallinische Masse von butterähnlicher Consistenz ansetzt, die aber durch gelindes Erwärmen des Halses leicht wieder verflüssigt und so dem übrigen Destillate hinzugeführt werden kann. In der Retorte bleiben Chlorblei, Chloreisen und Chlorkupfer; das Chlorarsen ist schon mit dem ersten Dritttheil des Destillats fortgeschafft.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass der ältere Name *Spiessglanzbutter* eigentlich nur dieser zuletzt auftretenden festen Masse gebührt, welche man in frühern Zeiten durch trockne Destillation von Antimon oder Schwefelantimon mit Quecksilberchlorid erhielt. Hierbei blieb im erstern Falle reines Quecksilber (theilweise als Calomel), im zweiten Schwefelquecksilber in der Retorte, denn

1 M.-G. Sb und 3 M.-G. HgCl bilden:
1 M.-G. $SbCl_3$ und 3 M.-G. Hg.
oder 1 M.-G. Sb und 6 M.-G. HgCl bilden:
1 M.-G. $SbCl_3$ und 3 M.-G. Hg_2Cl.
Ferner: 1 M.-G. SbS_3 und 3 M.-G. HgCl bilden:
1 M.-G. $SbCl_3$ und 3 M.-G. HgS.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise bereitete flüssige Antimonchlorid ist eine (wegen beigemischtem Eisenchlorid) dunkelgelbe, im rectificirten Zustande aber wasserhelle Flüssigkeit von 1,4 spec. Gew., welche an der Luft dampft, einen scharf sauren Geruch und ähnlichen ätzenden Geschmack besitzt. Sein hervorstechendster Charakter besteht darin, durch eine gewisse Menge Wasser milchig getrübt zu werden. Wenig Wasser bewirkt keine sichtbare Veränderung; in dem Maasse aber, als es vermehrt wird, bildet sich ein immer stärkerer Niederschlag, so zwar, dass anfangs eine basische unlösliche Verbindung (Chlorantimon mit Antimonoxydhydrat) und eine saure lösliche (Chlorantimon mit Salzsäure) entstehen. Weiterhin wird aber auch diese saure lösliche Verbindung fast vollständig zerlegt, und wenn so viel Wasser zugegen ist, dass die überstehende Flüssigkeit keine

Trübung mehr dadurch erleidet, so enthält letztere fast nichts als Salzsäure und der Niederschlag fast alles Antimon, als ein sehr basisches Salz von 9—10 pCt. Antimonchlorid und 90—91 pCt. Antimonoxydhydrat. *) In der überstehenden Flüssigkeit befinden sich jetzt, wie gesagt, nur noch ganz geringe Mengen von Antimon, sowie die übrigen im Schwefelantimon etwa vorhanden gewesenen Metalle (Eisen, Kupfer, Blei), wenn das Chlorantimon nicht zuvor durch Rectification von diesen Metallen befreiet war. Weinsteinsäure verhindert die Fällung durch Wasser, oder, was dasselbe ist, löst den durch Wasser entstandenen Niederschlag wieder auf. Versetzt man daher das flüssige Präparat zuvor mit einer hinreichenden Menge Weinsteinsäure, so kann das Eisen durch Schwefelcyankalium an der rothen Färbung, und das Blei durch schwefelsaures Natron an dem weissen Niederschlage leicht erkannt werden. Ist das Eisen in nicht gar zu geringer Menge vorhanden, so giebt es sich schon durch die mehr oder weniger gelbe Farbe des Präparats, und das Blei unter denselben Umständen durch die feinen weissen Nadeln von Chlorblei kund, welche entweder von selbst schon oder nach einiger Concentration der Flüssigkeit anschiessen. Kupfer wird durch Uebersättigen mit Ammoniak an der blauen Farbe der überstehenden Flüssigkeit erkannt; sollte keine deutliche Färbung eintreten, so filtrire man die ammoniakalische Flüssigkeit ab, übersättige einen Theil derselben mit Essigsäure und setze Kaliumeisencyanür hinzu, wodurch nun bei Gegenwart von Kupfer eine braunrothe Trübung entstehen wird. Den andern Theil der ammoniakalischen Flüssigkeit übersättige man mit Salzsäure, leite Schwefelwasserstoff hinein, schüttle den Niederschlag, wenn er nicht gelb aussehen sollte, mit Aetzammoniak, filtrire, dampfe vorsichtig zur Trockne ab, und erhitze den etwa gebliebenen Rückstand mit oxalsaurem Kali, wie in dem Artikel „Kalium oxyd. tart. stibiat." beschrieben ist. Bildet sich im obern Theile der Glasröhre ein Metallspiegel und entwickelt sich zugleich aus der Röhre ein nach Knoblauch riechender Dampf, so ist Arsen vorhanden.

*) Drei derartige zu verschiedenen Zeiten mit einem Ueberschuss von Wasser erzeugte Niederschläge enthielten nämlich: 9,0, 9,2 und 10,2 Procent Antimonchlorid; 10 Procent entsprechen der Formel

$$13\ (SbO_3 + HO) + SbCl_3.$$

Stibium oxydatum.

(Antimonoxyd, Spiessglanzoxyd.)

Formel: $SbO_3 + HO$.

Bereitung. a) *Aus dem Schwefelantimon.* 12 Theile rohes Schwefelantimon löse man auf die im vorigen Artikel angegebene Weise in 48 Theilen roher Salzsäure und 6 Theilen Salpetersäure auf, verdünne die Solution mit so viel Wasser, als sie, ohne milchig zu werden, vertragen kann (etwa 24 Theile), filtrire, schütte das Filtrat in ein irdenes oder bei grössern Mengen hölzernes Gefäss, worin sich gegen 400 Theile reines Wasser befinden, und rühre alles gut durcheinander. Wenn man sich, nach vollständigem Absetzen des dadurch gebildeten Niederschlags, in einer Probe der überstehenden Flüssigkeit überzeugt hat, dass sie durch fernern Zusatz von Wasser nicht weiter getrübt wird (widrigenfalls noch 50 — 100 Theile Wasser hinzugegossen werden müssten), so dekantire man dieselbe, giesse frisches Wasser auf, und fahre mit dem Ab- und Aufgiessen so lange fort, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt und auf Zusatz von Schwefelcyankalium keine Veränderung (Röthung) mehr erleidet. Hierauf gebe man den vollständig ausgewaschenen weissen Brei in eine porcellanene Schale, erwärme, setze nach und nach 2 Theile zerriebenes krystallisirtes kohlensaures Natron hinzu, digerire noch 1—2 Stunden hindurch, wasche den Niederschlag, wie zuvor, mit reinem Wasser und zwar so lange aus, bis das Waschwasser mit salpetersaurem Silber nicht mehr verändert wird, sammle ihn auf einem leinenen Seihetuch, presse und trockne ihn in gelinder Wärme. Man erhält ohngefähr 9 Theile Antimonoxyd.

b) *Aus dem metallischen Antimon.* 3 Theile feingepulvertes metallisches Antimon übergiesse man in einer geräumigen porcellanenen Schale mit 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure, erhitze unter beständigem Umrühren mit einem porcellanenen Spatel über gelindem Kohlenfeuer bis zur Trockne, weiche die weissliche Masse mit Wasser auf, giesse den Brei in eine grosse Menge (gegen 100 Theile) Wasser, wasche ihn, wie unter a) angegeben, vollständig aus, digerire ihn in der Wärme mit krystallisirtem kohlensaurem Natron, welches man successiv so lange hinzusetzt, als noch ein Aufbrausen entsteht ($2^2/_5$ Theile Soda werden dazu ausreichen), wasche ihn abermals

aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt gegen $3\frac{1}{2}$ Theile.

Die beiden vorstehend angegebenen Methoden zur Darstellung des Antimonoxyds sind die besten und zugleich billigsten, die erstere aber am bequemsten auszuführen und liefert das reinste Präparat.

Vorgang. a) Bereits in dem Artikel Stib. chloratum ist der beim Auflösen des Schwefelantimons und beim Präcipitiren der Auflösung mit Wasser vorgehende Process genau beschrieben worden. Aus dem dort Gesagten ergiebt sich, dass der Niederschlag, wenn er durch so viel Wasser, als nur immer erforderlich bis keine Trübung mehr entsteht, erhalten war, gegen 10 Proc. Antimonchlorid, folglich gegen 90 Proc. Antimonoxydhydrat enthält, mithin der Formel 13 $(SbO_3 + HO) + SbCl_3$ entspricht. Durch die Behandlung des rohen Schwefelantimons mit Salpetersäure haltiger Salzsäure werden auch die demselben fast immer anhängenden Verunreinigungen, als: Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefelblei und Schwefeleisen in den auflöslichen Zustand versetzt, d. h. in resp. Arsenchlorid, Kupferchlorid, Bleichlorid und Eisenchlorid verwandelt, aber von dem Wasser nicht, wie das Antimon, wieder niedergeschlagen, sondern durch Auswaschen vollständig entfernt. Das Antimon selbst fällt so vollständig nieder, dass etwa nur $\frac{1}{60}$ davon in dem sauren Waschwasser aufgelöst bleibt und verloren geht. Das Wasser muss vom Anfange bis zu Ende destillirtes seyn, denn Brunnenwasser würde, wegen seines steten Gehalts an schwefelsauren Salzen, das zwar schwer-, aber in reinem Wasser vollständig lösliche Bleichlorid in unlösliches schwefelsaures Bleioxyd verwandeln und den Antimonniederschlag bleihaltig machen. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Schwefel des Schwefelantimons bildet sich auch ein wenig Schwefelsäure, die sogleich an das Blei tritt: doch ist die Quantität des dadurch erzeugten schwefelsauren Bleioxyds sehr unbedeutend, und der grösste Theil des Bleichlorids bleibt als solches in der Auflösung. Natürlich vermehrt sich die Menge des schwefelsauren Bleioxyds, wenn die rohe Salzsäure Schwefelsäure enthält. Beides übt aber weiter keinen Nachtheil auf die Reinheit des Antimonoxyds aus, wenn man, wie oben vorgeschrieben, die Auflösung des Schwefelantimons vor der Filtration mit so viel Wasser, als sie ohne milchig zu werden verträgt, vermischt. Hiedurch schlägt sich das in der concentrirten sauren Solution

etwa noch aufgelöste schwefelsaure Bleioxyd vollständig nieder und bleibt hernach auf dem Filter.

Das aus 12 Theilen rohem Schwefelantimon erhaltene Algarothpulver beträgt im getrockneten Zustande gewöhnlich 9 Theile. Behufs der nachherigen Zersetzung mit Soda darf es aber nicht erst getrocknet werden, weil es dadurch seine Lockerheit verliert und der Einwirkung des Alkalis mehr widersteht. Die Soda verliert, wenn sie mit dem weissen breiigen Niederschlage in der Wärme in Berührung kommt, ihre Kohlensäure, welche unter Brausen entweicht, der Sauerstoff des Natrons tritt an das Antimon des im Algarothpulver enthaltenen Chlorantimons, das Chlor an das Natrium und das Antimonoxyd fällt mit 1 M.-G. Wasser verbunden, sammt dem übrigen im Algarothpulver befindlichen Antimonoxydhydrat nieder.

1 M.-G. 13 ($SbO_3 + HO$) + $SbCl_3$ und 3 M.-G. $NaO + CO_2$ + 10 HO bilden:

14 M.-G. $SbO_3 + HO$, 3 M.-G. $NaCl$, 3 M.-G. CO_2 und 29 M.-G. HO.

29260 Theile Algarothpulver bedürfen also 5370 Theile Soda, und da 29260 Theile des erstern ohngefähr 39000 Theilen Schwefelantimon entsprechen, so wären auf 12 Theile Schwefelantimon eigentlich nur $1^2/_3$ Theile Soda erforderlich. Ein kleiner Ueberschuss von Soda ist aber nicht leicht zu umgehen, und jedenfalls muss dieselbe in dem Maasse angewandt werden, dass die über dem Antimonoxyde stehende Flüssigkeit das Curcumapapier deutlich braun färbt, damit man sich von der vollständigen Zersetzung des Algarothpulvers überzeugen kann. Auf der andern Seite muss man aber auch einen zu grossen Ueberschuss von Soda vermeiden, denn dieser wirkt, wenn auch in geringem Grade, wiederum auflösend auf den Niederschlag, und vermindert sonach die Ausbeute.

b) Metallisches Antimon wird von verdünnter und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen; heisse concentrirte Säure löst es aber auf, indem ein Theil derselben das Metall in Oxyd verwandelt, welches sich mit dem andern Theile Säure vereinigt, und schweflige Säure entweicht.

1 M.-G. Sb und 6 M.-G. SO_3 bilden:

1 M.-G. $SbO_3 + 3\ SO_3$ und 3 M.-G. SO_2.

1612 Theile Antimon bedürfen also 3678 Theile Schwefelsäurehydrat, oder 3 Theile beinahe 7 Theile. Damit die Einwir-

kung der Säure möglichst vollständig stattfinde, muss das Antimon sehr fein gepulvert seyn und die Masse beständig umgerührt werden. Nichtsdestoweniger bleiben aber stets geringe Mengen des Metalls unangegriffen, daher die trockne Masse keine vollkommen weisse Farbe, sondern einen Stich in's Graue zeigt. Durch viel Wasser wird das neutrale schwefelsaure Antimonoxyd in freie Schwefelsäure, worin nur sehr wenig Antimonoxyd gelöst bleibt, und in unlösliches basisch-schwefelsaures Antimonoxyd zerlegt. Letzteres ist aber kein so basisches Salz als das Algarothpulver, sondern enthält auf 2 M.-G. neutrales schwefelsaures Antimonoxyd bloss 7 M.-G. Antimonoxyd, mithin sind durch Behandlung mit Wasser nur 21 M.-G. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt worden.

9 M.-G. $SbO_3 + 3\ SO_3$ und xHO bilden:
1 M.-G. $7\ (SbO_3 + HO) + 2\ (SbO_3 + 3\ SO_3)$ und
21 M.-G. $SO_3 + xHO$.

Nach dem Auswaschen der Masse mit Wasser bleiben also noch 6 M.-G. Schwefelsäure zu entfernen, welche 6 M.-G. Soda erfordern.

1 M.-G. $7\ (SbO_3 + HO) + 2\ (SbO_3 + 3\ SO_3)$ und
6 M.-G. $NaO + CO_2 + 10\ HO$ bilden:
9 M.-G. $SbO_3 + HO$, 6 M.-G. $NaO + SO_3$, 6 M.-G. CO_2
und 58 M.-G. HO.

20996 Theile basisch-schwefelsaures Antimonoxyd bedürfen also 10728 Theile Soda, und da 20996 Theile des erstern 14508 Antimon entsprechen, so kommen auf 3 Theile Antimon $2^1/_5$ Soda. Aus dem unter a) entwickelten Grunde muss aber ein kleiner Ueberschuss von Soda angewandt werden.

Prüfung. Das reine Antimonoxyd ist ein weisses (mit metallischem Antimon bereitet etwas in's Graue spielendes) geruch- und geschmackloses Pulver. In verschlossenen Gefässen erhitzt, verliert es sein Wasser, färbt sich gelb, schmilzt dann und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse; stärker erhitzt verflüchtigt es sich vollständig. Geschieht die Erhitzung an offner Luft, so wird es gleichfalls gelb, schmilzt aber nicht, sondern nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in feuerbeständige antimonige Säure = SbO_4, die nach dem Erkalten wieder weiss erscheint. Auf Kohle reducirt es sich leicht zu Metall, dieses oxydirt sich aber sogleich wieder, und verflüchtigt sich in dicken weissen Dämpfen, welche die Kohle weiss

beschlagen. Von Salzsäure wird es, besonders in der Wärme, leicht aufgelöst, und daraus durch Wasser als basisches Chlorid (Algarothpulver) fast vollständig niedergeschlagen. Auch Weinsteinsäure löst das Oxyd leicht auf, und diese Lösung erleidet durch Wasser keine Trübung. Beide Auflösungen werden durch Schwefelwasserstoff dunkelorangeroth niedergeschlagen. Sieht das Oxyd grau aus, so enthält es metallisches Antimon und hinterlässt dann beim Behandeln mit den genannten Säuren einen metallisch glänzenden Rückstand. Von solcher Beschaffenheit ist das mittelst Schwefelsäure oder Salpetersäure aus dem Regulus dargestellte. Hinterlässt das mit dem Präparate geschüttelte Wasser beim Verdunsten einen Rückstand, so zeigt diess an, dass nicht hinreichend ausgewaschen war. Etwa anhängende Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure (wenn nämlich das mit Hülfe einer dieser Säuren bereitete Oxyd mit Soda entweder gar nicht oder nur unvollständig behandelt war) erkennt man durch halbstündige warme Digestion mit einer Auflösung von reinem kohlensaurem Natron, Filtriren, Uebersättigen des Filtrats mit Essigsäure und Zusatz von resp. Chlorbaryum, essigsaurem Silber und 1 Tropfen saurer Indigosolution, wenn in den ersten beiden Fällen Trübung und im dritten durch gelindes Erwärmen Entfärbung stattfindet. Auch die arsenige Säure wird bei der Digestion mit Sodalösung leicht aufgenommen, und nach dem Uebersättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure, durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff an dem gelben Niederschlage erkannt. Da dieser Niederschlag aber auch von einer geringen Menge durch die Soda aufgelösten Antimonoxyds herrühren kann (in welchem Falle er freilich dunkler aussieht), so erhitze man ihn zur Sicherheit mit oxalsaurem Kali nach dem in dem Artikel „Kalium oxyd. tart. stib.“ beschriebenen Verfahren. An verdünnte Salpetersäure darf das Präparat nichts als Spuren von Antimonoxyd abgeben; entsteht daher in der damit digerirten Säure durch Schwefelcyankalium eine rothe Färbung, so ist Eisen, oder durch Ammoniak im Ueberschuss eine blaue Färbung, so ist Kupfer, oder durch schwefelsaures Natron ein weisser Niederschlag, so ist Blei vorhanden. Geringe Mengen von Kupfer können, wie bei Stibium chloratum, nach Beseitigung des Eisens durch Ammoniak, Filtration, Uebersättigen des Filtrats mit Salpetersäure, an der mittelst Kaliumeisencyanür entstehenden rothbraunen Trübung erkannt werden. Möglicherweise könnte in dem

Antimonoxyd, besonders wenn es durch Digestion des Metalls mit Salpetersäure bereitet war, auch eine höhere Oxydationsstufe des Antimons (antimonige oder Antimonsäure) enthalten seyn. Um diess zu ermitteln, vermenge man 3 Theile des fraglichen Oxyds mit 1 Theil feingepulvertem Schwefelantimon, schütte das Gemenge in einen kleinen Kolben, füge in den Hals des Kolbens eine Gasleitungsröhre, deren äusseres Ende in verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit taucht und erhitze den Kolben über einer Spiritusflamme so lange, bis sein Inhalt in vollständigen Fluss gekommen und einige Minuten lang darin erhalten ist. Die ammoniakalische Flüssigkeit übersättige man mit Salzsäure und leite Schwefelwasserstoff hinein. War das Antimonoxyd rein, so wird keine Veränderung eintreten; enthielt es aber antimonige oder Antimonsäure, so entsteht eine milchige Trübung. Diese Probe beruht darauf, dass das Antimonoxyd mit dem Schwefelantimon unverändert (zu dem sogenannten Vitrum antimonii) zusammenschmilzt, dass aber die antimonige oder Antimonsäure, um dieselbe Verbindung (das Vitrum antimonii) zu bilden, zuvor resp. 1 oder 2 M.-G. Sauerstoff abgeben muss; dieser in Freiheit gesetzte Sauerstoff aber eine Portion Schwefelantimon zu Antimonoxyd und (entweichender) schwefliger Säure oxydirt.

9 M.-G. SbO_4 und 1 M.-G. SbS_3 bilden:
10 M.-G. SbO_3 und 3 M.-G. SO_2.
Oder; 9 M.-G. SbO_5 und 2 M.-G. SbS_3 bilden:
11 M.-G. SbO_3 und 6 M.-G. SO_2.

Die schweflige Säure wird vom Ammoniak aufgenommen, durch die Salzsäure wiederum frei gemacht und durch den Schwefelwasserstoff in Schwefel und Wasser zersetzt.

1 M.-G. SO_2 und 2 M.-G. HS bilden:
3 M.-G. S und 2 M.-G. HO.

Stibium sulphuratum aurantiacum.

(Stibium persulphuratum, Sulphur auratum antimonii. Orangefarbiges Schwefelantimon, Antimonpersulphid, Sulphuraurat, Goldschwefel.)

Formel: SbS_5.

Bereitung. a) *Aus dem Schwefelantimon-Schwefelnatrium.* 8 Theile getrocknetes und gepulvertes Glaubersalz

vermenge man innig mit 6 Theilen feingepulvertem Schwefelantimon und 3 Theilen feingepulverter Holzkohle, drücke das Gemenge in einen irdenen (am besten Graphit-) Tiegel, welcher nur zu $^3/_4$ davon angefüllt wird, bedecke den Tiegel mit einem Ziegelstein, setze ihn in einen gut ziehenden Windofen, und erhitze ihn durch allmählig zu verstärkendes Kohlenfeuer. Wenn die Masse in vollständigen Fluss gekommen ist und nicht mehr schäumt, erhitze man sie noch $^1/_4$ Stunde lang, giesse sie sodann in einen gusseisernen Kessel, den man sogleich mit einem gutschliessenden Deckel versieht, stosse sie nach dem Erkalten gröblich, koche in demselben Kessel erst den Tiegel, in welchem noch ein Theil der Masse hängen geblieben ist, mit 30—40 Theilen Wasser aus, entferne denselben, schütte die übrige Masse zu der kochenden Lauge, setze $1^1/_2$ Theile gepulverten Schwefel hinzu, unterhalte das Sieden noch $^1/_2$ Stunde lang und filtrire. Die klare Lauge verdunste man möglichst rasch in einer porcellanenen Schale so weit, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe Spuren von Krystallisation zeigt, filtrire sie noch heiss und lasse sie in einem gut bedeckten porcellanenen oder gläsernen Gefässe mehrere Tage hindurch an einem kühlen Orte stehen. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Krystalle sammle man in einem Trichter, breite sie, nachdem die anhängende Lauge möglichst vollständig abgetropft ist, auf mehrfach zusammengelegtem Druckpapier aus, und verwahre sie, wenn sie sich ziemlich trocken zeigen, einstweilen in einem verkorkten Glase auf. Die restirende Lauge verdunste man, wie angegeben, weiter, trockne das neuerdings erhaltene Salz auf Papier und füge es dem übrigen hinzu. Die letzte Mutterlauge wird weggegossen. Sämmtliches Salz löse man in seinem vierfachen Gewichte Wasser auf, filtrire die Lösung, verdünne sie noch mit ihrem 8—12fachen Volum Wasser in einem irdenen oder hölzernen Gefässe, welches im Ganzen nur zu $^2/_3$ davon angefüllt wird, und setze unter Umrühren nach und nach so lange arsenfreie verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entsteht und die Flüssigkeit eine entschieden saure Reaction angenommen hat. 24—27 Theile verdünnte Schwefelsäure werden dazu erforderlich seyn. Die Operation muss, wegen des in grosser Menge sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs, im Freien vorgenommen und das Einathmen des Gases möglichst vermieden werden. Den Niederschlag wasche man durch wiederholtes De-

kantiren und Aufgiessen frischen, zuletzt destillirten Wassers aus, bringe ihn endlich in einen Spitzbeutel, presse, trockne ihn in gelinder Wärme, und bewahre ihn in einem verschlossenen Gefässe im Dunkeln auf. Sein Gewicht wird $5^1/_2$ bis 6 Theile betragen.

b) *Aus dem Schwefelantimon-Schwefelcalcium.* 3 Theile Kalkhydrat, 2 Theile gepulvertes Schwefelantimon und $1^1/_2$ Theile gepulverten Schwefel bringe man mit 24 Theilen Wasser in einem gusseisernen Kessel, welcher nur zu $^2/_3$ davon angefüllt wird, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel zum Kochen, setze, wenn die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe angenommen hat, das Kochen noch $^1/_4$ Stunde lang fort und filtrire. Den von der Lauge möglichst befreiten Brei erhitze man neuerdings unter beständigem Umrühren mit 24 Theilen Wasser und filtrire zu dem Vorigen. Nach vollständigem Erkalten verdünne man die klare Lauge noch mit 40 bis 60 Theilen Wasser und präcipitire dieselbe, unter den bei a) angegebenen Cautelen, mit arsenfreier Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht, die zuvor mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt ist. Gegen 6 Theile Säure von der angegebenen Stärke reichen zu diesem Zwecke hin. Den Niederschlag wasche, sammle, trockne und bewahre man wie dort. Um sicher zu seyn, dass aller Kalk entfernt werde, setze man das Waschen so lange fort, bis oxalsaures Ammoniak in dem Waschwasser keine Trübung mehr hervorbringt. Die Ausbeute kommt der vorigen gleich, d. h. 2 Theile Schwefelantimon liefern wieder gegen 2 Theile.

Vorgang. a) Beim Glühen von schwefelsaurem Natron, Schwefelantimon und Kohle entzieht die letztere dem ersteren den Sauerstoff und entweicht als Kohlenoxydgas (daher das Steigen und Schäumen der Masse), und das neuentstandene Schwefelnatrium vereinigt sich zu 3 M.-G. mit 1 M.-G. Schwefelantimon zu einem Schwefelsalze, dem Hyposulphantimoniit des Natriums.

3 M.-G. $NaO + SO_3$, 1 M.-G. SbS_3 und 12 M.-G. C bilden:
1 M.-G. $3\,NaS + SbS_3$ und 12 M.-G. CO.

2670 Theile wasserfreies schwefelsaures Natron erfordern daher 2212 Theile Schwefelantimon und 900 Theile Kohlenstoff; wegen Unreinheit der Holzkohle muss die Quantität derselben etwas vermehrt werden. Länger, wie angegeben, darf man die Erhitzung nicht fortsetzen, weil sich sonst ein Theil des Schwe-

felantimons durch den Sauerstoff der Luft zu Antimonoxyd oxydirt, welches sich durch die überschüssige Kohle zu Metall reducirt. Wird die gechmolzene Masse mit Wasser und überschüssigem Schwefel gekocht, so findet keine höhere Schwefelung des Schwefelnatriums statt, sondern nur der andere Faktor des Schwefelsalzes, das Schwefelantimon, verwandelt sich in Persulphid = SbS_5, so dass also die Zusammensetzung des Salzes nunmehr $3\,NaS + SbS_5$ (im krystallisirten Zustande = $3\,NaS + SbS_5 + 18\,HO$) ist. Auf 2212 Theile Schwefelantimon reichen also 400 Theile Schwefel aus. Das Krystallisiren der Lauge geschieht, um das fast immer im rohen Schwefelantimon enthaltene Arsen zu entfernen, welches in die Mutterlauge übergeht. Eisen, Kupfer, Blei bleiben als unlösliche Schwefelmetalle schon beim Filtriren zurück. Verdünnte Schwefelsäure zerlegt das Salz unter Mitwirkung des Wassers in der Art, dass der Schwefel des Schwefelnatriums mit dem Wasserstoff des Wassers unter Aufbrausen entweicht, das Natrium an den Sauerstoff des Wassers, und das Natriumoxyd an die Schwefelsäure tritt, während das höchste Schwefelantimon als solches in orangefarbigen Flocken niederfällt.

1 M.-G. $3\,NaS + SbS_5$, 3 M.-G. SO_3 und 3 M.-G. HO bilden:
3 M.-G. $NaO + SO_3$, 3 M.-G. HS und 1 M.-G. SbS_5.

Anfangs bildet sich ein unlösliches basisches Salz, welches blassgelb aussieht und sich durch die hellgelbe Trübung der Flüssigkeit zu erkennen giebt, und erst durch einen hinreichenden (etwas überschüssigen) Zusatz von Säure zerlegt sich dasselbe vollständig. Denkt man sich 2670 Theile schwefelsaures Natron in Schwefelnatrium verwandelt und an die entsprechende Menge Schwefelantimon gebunden, so bedürfen dieselben 11034 Theile verdünnte Schwefelsäure (1 Theil concentrirte Säure auf 5 Theile Wasser). Diese Quantität Säure hat man aber niemals nöthig, weil durch das Krystallisiren ein Theil des Schwefelsalzes verloren geht, oder vielmehr, um das Arsen zu trennen, verloren gehen muss. Bedient man sich einer arsenhaltigen Schwefelsäure, so fällt dieses Metall durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs mit dem Goldschwefel als Schwefelverbindung nieder. Wegen des durch die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs bewirkten Aufbrausens darf das Präcipitirgefäss nicht ganz mit der Lauge angefüllt werden.

b) Wenn Kalk, Schwefelantimon und überchüssiger Schwefel

mit Wasser gekocht werden, so giebt ein Theil Kalk seinen Sauerstoff an einen Theil Schwefel zur Bildung von unterschwefliger Säure ab, mit welcher sich der übrige Kalk zu leicht löslichem unterschwefligsaurem Kalk $= CaO + S_2O_2$ verbindet; der seines Sauerstoffs beraubte Kalk, nunmehr Calcium, nimmt ein Aequivalent Schwefel auf, das Schwefelantimon verwandelt sich in Persulphid $= SbS_5$, und letzteres tritt mit dem Schwefelcalcium zu einem leicht löslichen Schwefelsalze zusammen.

9 M.-G. CaO, 2 M.-G. SbS_3 und 16 M.-G. S bilden:

2 M.-G. $3\,CaS + SbS_5$ und 3 M.-G. $CaO + S_2O_2$.

4162 Theile Kalkhydrat ($CaO + HO$) erfordern also 4424 Theile Schwefelantimon und 3200 Theile Schwefel. Die Menge des Kalks muss aber, wegen der darin stets vorhandenen Verunreinigungen, nicht unbedeutend vermehrt werden, was um so eher geschehen kann, weil ein Ueberschuss nicht schadet. In demselben Grade darf aber die Quantität des Schwefels nicht steigen, denn setzt man mehr davon hinzu, als zur Bildung der in obigem Schema enthaltenen Verbindung hinreicht, also auf 2 Theile Schwefelantimon mehr als $1^1/_2$ Theile, so bildet sich ausserdem noch *freies* Schwefelcalcium, welches, wenn es mehr als 1 M.-G. Schwefel enthält, bei der Zersetzung mit Säure Schwefel fallen lässt (siehe den Artikel „Sulphur praecipitatum"), mithin den Sulphuraurat vereinigt. Die gegenseitige Einwirkung der Materialien erfolgt mit dem Beginne des Kochens, und ist von einem Brausen und Steigen der Flüssigkeit begleitet, daher der Kessel, zur Verhütung des Ueberlaufens, noch hinreichend leeren Raum haben muss. Das Gusseisen wird dabei nicht merklich angegriffen, und von den fremden Metallen des Schwefelantimons bleiben Eisen, Kupfer, Blei als Schwefelverbindungen, neben überschüssigem Kalk und dessen Beimengungen, beim Filtriren zurück, während das etwa vorhandene Arsen mit in die Solution übergeht. Durch Krystallisation lässt sich hier das Arsen nicht, wie beim Schwefelantimon-Schwefelnatrium, entfernen, weil das Schwefelantimon-Schwefelcalcium nur sehr schwierig krystallisirt und beim Abdampfen grossentheils zerlegt wird. Enthält also das in Arbeit genommene Schwefelantimon Arsen, so wird auch der Goldschwefel arsenhaltig, und darf mithin nicht zum innerlichen Gebrauche verwendet werden. Salzsäure zerlegt in der dunkelgelben Auflösung (welche, wie aus dem Gesagten erhellt, bei richtigem Verhältniss der Materialien Schwefelantimon-

Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Kalk enthält) zunächst das Schwefelantimon-Schwefelcalcium, indem ihr Wasserstoff mit dem Schwefel des Schwefelcalciums als Schwefelwasserstoff entweicht, ihr Chlor mit dem Calcium leicht lösliches Chlorcalcium bildet, und das höchste Schwefelantimon niederfällt.

1 M.-G. 3 CaS + SbS_5 und 3 M.-G. HCl bilden:

3 M.-G. CaCl, 3 M.-G. HS und 1 M.-G. SbS_5.

Die Salzsäure darf keine oder nur Spuren von Schwefelsäure enthalten, widrigenfalls Gyps mit niederfallen würde. Auch von Arsen muss sie frei seyn, weil sich sonst dieses Metall durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs in Schwefelarsen verwandelt und mit präcipitirt. Bald nach beendigter Präcipitation fängt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit an, sich weiss zu trüben. Diess rührt daher, dass die im Uebermaasse zugesetzte Salzsäure weiterhin auch auf den unterschwefligsauren Kalk zersetzend einwirkt, sich mit dessen Kalk verbindet und die unterschweflige Säure frei macht, welche aber in demselben Momente in schweflige Säure und Schwefel zerfällt.

1 M.-G. S_2O_2 = 1 M.-G. SO_2 und 1 M.-G. S.

Trifft nun die so eben entstandene schweflige Säure mit Schwefelwasserstoff, von dem sich immer noch eine Portion in der Flüssigkeit aufgelöst befindet, zusammen, so zersetzt sie sich damit in Schwefel und Wasser:

1 M.-G. SO_2 und 2 M.-G. HS bilden:

3 M.-G. S und 2 M.-G. HO.

Wir haben also hier eine doppelte Ursache des, bald nach der Präcipitation des Goldschwefels durch die Salzsäure eintretenden Trübwerdens der überstehenden Flüssigkeit, nämlich: die freiwillige Zersetzung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure, und die der letztern auf Kosten des Schwefelwasserstoffs in Schwefel und Wasser. Die Einwirkung der Salzsäure auf den unterschwefligsauren Kalk erfolgt jedoch bei der grossen Verdünnung der Flüssigkeit nur langsam, so zwar, dass der grössere Theil desselben noch als solcher mit dem Waschwasser entfernt wird. Daher beträgt auch der dadurch in den Präcipitat gelangende *freie* Schwefel im Ganzen nicht viel, und der Geruch nach Schwefelwasserstoff, der beim Auftreten einer hinreichenden Menge schwefliger Säure augenblicklich verschwinden müsste, verliert sich erst durch wiederholtes Waschen des Niederschlags. Nichts desto weniger sieht der auf diese Art be-

reitete Sulphuraurat, wegen jener *Beimengung* von Schwefel, etwas heller von Farbe aus, als der aus dem nach a) dargestellten Schwefelantimon-Schwefelnatrium erhaltene. Noch blasser wird er ausfallen, wenn verhältnissmässig mehr Schwefel genommen war, als vorgeschrieben worden ist, weil dann durch das Kochen, ausser den normalen Verbindungen, zugleich auch *freies* höheres Schwefelcalcium entstand, welches bei der Zersetzung mittelst Salzsäure Schwefel fallen lässt (s. oben).

Prüfung. Der Goldschwefel ist ein zartes, gesättigt orangefarbiges (nach der Methode b. bereitet etwas helleres) geruch- und geschmackloses Pulver. Beim Aufbewahren in, der Luft und dem Lichte zugänglichen Gefässen, oder bei öfterm Oeffnen derselben wird er allmählig etwas blasser; diese Farbenveränderung beruhet auf der Anziehung von Sauerstoff und Verwandlung des Antimons in Oxyd, eines Theils des Schwefels zunächst in unterschweflige Säure, und Freilegung des übrigen Schwefels.

1 M.-G. SbS_5 und 5 M.-G. O bilden:

1 M.-G. SbO_3, 1 M.-G. S_2O_2 und 3 M.-G. S.

Das gebildete Antimonoxyd bleibt theils frei, theils vereinigt es sich sofort mit der unterschwefligen Säure, welche aber allmählig, unter Verlust der Hälfte ihres Schwefelgehalts, in schweflige Säure übergeht, die dann durch weitere Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zu Schwefelsäure wird.

In einer engen unten geschlossenen Glasröhre erhitzt, schmilzt er, verliert 2 M.-G. Schwefel und hinterlässt ein schwarzes Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen, dem Antimon. crud. im Ansehen und in der Zusammensetzung gleichen Masse erstarrt. Wird diese Masse bei vollkommnem Abschlusse der Luft bis zum Glühen erhitzt, so sublimirt sie unverändert; der geringste Luftzutritt aber enzündet sie, der Schwefel verbrennt zu schwefliger Säure und das Antimon verwandelt sich in Oxyd, von dem ein kleiner Theil in weissen Dämpfen entweicht, der grössere Theil aber, sich höher oxydirend, als feuerbeständige antimonige Säure zurückbleibt. Verdünnte Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure wirken nicht auf den Goldschwefel ein; concentrirte Salzsäure aber löst ihn in der Hitze unter Zurücklassung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf.

1 M.-G. SbS_5 und 3 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. $SbCl_3$, 2 M.-G. S und 3 M.-G. HS.

Die Auflösung wird durch Wasser milchig (s. Stibium chlo-

ratum). In Aetzkalilauge löst er sich leicht und vollständig auf, erleidet aber eine theilweise Zerlegung, indem Schwefelkalium und Antimonsäure entstehen, von denen jenes an das übrige Schwefelantimon und diese an das übrige Kali tritt.

8 M.-G. SbS_5 und 18 M.-G. KO bilden:

5 M.-G. 3 KS + SbS_5 und 3 M.-G. KO + SbO_5.

Auch in Aetzammoniak ist er löslich, jedoch in weit geringerer Menge; zu 1 Theil werden 200 Theile Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht erfordert. Bleibt dabei ein gelbes Pulver zurück, so ist freier Schwefel zugegen, sieht der Rückstand braun aus, so enthält der Goldschwefel niedrigstes Schwefelantimon, und ist er weiss, so kann man auf Antimonoxyd schliessen. Letzteres wird durch gelinde Digestion des Goldschwefels mit einer Auflösung von Weinsteinsäure, worin jenes Oxyd sich leicht auflöst, Filtriren und Einleiten von Schwefelwasserstoff nachgewiesen, wenn ein gelbrother Niederschlag entsteht. Durch Schütteln mit destillirtem Wasser darf der Goldschwefel nichts Lösliches abgeben; in der abfiltrirten Flüssigkeit kann etwa vorhandene Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt, Salzsäure durch salpetersaures Silber, Kalk durch oxalsaures Ammoniak, Magnesia (nach Abscheidung des Kalks) durch phosphorsaures Ammoniak entdeckt werden. Kalk, Magnesia können aber auch mit Kohlensäure verbunden dem Präparate beigemengt seyn; in diesem Falle entsteht durch kalte Behandlung mit verdünnter Salpetersäure ein Brausen, und in der abfiltrirten und mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit sind dann beide Basen wie angegeben zu erkennen. Entsteht in der salpetersauren Flüssigkeit durch Ammoniak allein schon ein Niederschlag, so ist Thonerde zugegen. Kieselerde wird durch Kochen des Goldschwefels mit conc. Salzsäure, Filtriren, Auswaschen mit Weinsteinsäure, dann mit Wasser, Trocknen und Erhitzen des Rückstandes im Platinlöffel nachgewiesen, wenn ein weisses in Säuren unlösliches Pulver bleibt. Die Behandlung mit Salzsäure hat nämlich den Zweck, das Antimon aufzulösen, wobei ein Theil des Schwefels (s. oben) und die etwa vorhandene Kieselerde ausgeschieden wird. Um diesen Rückstand vollständig von der anhängenden Antimonlösung zu befreien, muss man erst mit Weinsteinsäure waschen, weil Wasser das Antimon wieder niederschlagen würde. Beim Glühen entweicht der Schwefel, und die Kieselerde erscheint dann rein. Die salzsaure Lösung kann

auf Blei, Eisen, Kupfer, wie bei „Stibium chloratum" angegeben, mittelst schwefelsaurem Natron, Schwefelcyankalium und Ammoniak geprüft werden. Arsen entdeckt man am sichersten nach dem beim Brechweinstein (S. 528) mitgetheilten Verfahren, nämlich durch Verpuffung mit (der vierfachen Menge) Salpeter, indem man das Gemenge nach und nach in einen rothglühenden Tiegel trägt, die Masse nach viertelstündiger Erhitzung erkalten lässt, in Wasser aufweicht, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, fast zur Trockne abdampft, wieder mit Wasser verdünnt, filtrirt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff streichen lässt u. s. w. Beim Verpuffen muss hier die Quantität des Salpeters vermehrt werden, um den Schwefel sowohl wie das Antimon vollständig zu oxydiren.

1 M.-G. SbS_5 und 7 M.-G. $KO + NO_5$ bilden:
1 M.-G. $KO + SbO_5$, 5 M.-G. $KO + SO_3$,
1 M.-G. $KO + NO_3$ und 6 M.-G. NO_2.

2612 Theile Goldschwefel erfordern daher 8855 Theile Salpeter.

Unter dem Namen Sapo stibiatus (Sapo antimonialis, Spiessglanzseife) ist eine, jedoch wenig haltbare, Verbindung noch hie und da im Gebrauch, welche durch Auflösen von 1 Theil Goldschwefel in einer hinreichenden Menge warmer Aetzkalilauge (wozu gegen 3 Theile einer Lauge von 1,333 spec. Gewicht nöthig sind), Verdünnen der Auflösung mit ihrem doppelten Gewichte Wasser, Filtriren, Zusatz von 6 Theilen geschabter medicinischer Seife und rasches Abdampfen zur Consistenz einer Pillenmasse bereitet wird. Die Operation darf man nicht in metallenen, sondern man muss sie in porcellanenen Geschirren vornehmen, doch ist es auch hier kaum zu vermeiden, dass dieselben, durch Einwirkung der Aetzlauge auf die Glasur, ein wenig angegriffen werden, und das Präparat kieselerdehaltig machen. Während des Abdampfens nimmt die Masse, besonders gegen das Ende, mitunter eine röthliche Farbe an, die durch neuen Zusatz von Kalilauge wieder verschwindet. Das Präparat ist in einem verschlossenem Gefässe aufzubewahren.

Vorgang. Kalilauge zerlegt sich, indem sie den Goldschwefel auflöst, theilweise mit diesem, wie schon oben angeführt wurde, und bildet Schwefelantimon-Schwefelkalium und antimonsaures Kali.

8 M.-G. SbS_5 und 18 M.-G. KO bilden:
5 M.-G. 3 KS + SbS_5 und 3 M.-G. KO + SbO_5.

20896 Theile Goldschwefel erfordern also eigentlich nur 10620 Theile wasserfreies Kali oder 40845 Theile Kalilauge von 1,333 spec. Gew. (worin gegen 26 Proc. Kali); um aber eine vollständige Auflösung zu erhalten, d. h. um auch das neuentstandene antimonsaure Kali in den auflöslichen Zustand zu versetzen, muss die Quantität der Lauge bedeutend vermehrt werden. Die Seife löst sich in der alkalischen Solution beim Erwärmen leicht auf und bietet, als Gemengtheil der Verbindung, im Grunde genommen nur das Mittel dar, das Schwefelantimon-Schwefelkalium in eine zur medicinischen Anwendung passendere Form zu bringen. Wenn die Masse während des Abdampfens eine röthliche Farbe bekommt, so ist daran die Einwirkung der Luft Schuld, daher das Abdampfen möglichst beschleunigt werden muss. Ein Theil des Schwefelantimon-Schwefelkaliums zerfällt nämlich in diesem Falle in seine Bestandtheile, von denen das Schwefelantimon freigelegt wird und sich durch seine Farbe zu erkennen giebt, während das Schwefelkalium auf Kosten des Sauerstoffs und der Kohlensäure der Luft unterschwefligsaures und kohlensaures Kali bildet.

2 M.-G. KS, 4 M.-G. O und 1 M.-G. CO_2 bilden:
1 M.-G. KO + S_2O_2 und 1 M.-G. KO + CO_2.

Dass die rothe Farbe durch neuen Zusatz von Kalilauge wieder verschwindet, ist nun leicht erklärlich.

Prüfung. Die Spiessglanzseife ist eine weisslichgraue, bröckliche Masse, welche einen schwachen hepatischen Geruch und einen ähnlichen, zugleich aber auch laugenhaften Geschmack besitzt. Frisch bereitet löst sie sich in Wasser vollständig auf; die Lösung reagirt stark alkalisch, entwickelt auf Zusatz von Salzsäure unter Brausen Schwefelwasserstoff und lässt einen orangerothen Niederschlag fallen. Das Schwefelkalium trennt sich nämlich vom Schwefelantimon, bildet Chlorkalium und Schwefelwasserstoff und der andere Faktor des Schwefelsalzes, der Goldschwefel, schlägt sich nieder. Durch längeres Aufbewahren zersetzt sich die Verbindung so vollständig, dass weder eine vollständige Auflösung im Wasser mehr erfolgt, noch durch Säure Schwefelwasserstoff entbunden und Goldschwefel niedergeschlagen wird; sie muss dann verworfen werden. Es zerlegt sich nämlich durch die Einwirkung der Luft nach und nach nicht bloss das

Schwefelkalium (in der oben angegebenen Weise), sondern auch das Schwefelantimon oxydirt sich zu Antimonsäure und (aus unterschwefliger Säure nach und nach übergehender) Schwefelsäure, welche beide an Kali treten. Hierdurch wird alles freie Kali gebunden, und beim Behandeln mit Wasser scheidet sich antimonsaures Kali als ein weisses Pulver aus. Hieraus ergiebt sich die praktische Regel, die Spiessglanzseife nicht auf lange Zeit vorräthig zu halten.

Stibium sulphuratum rubeum.

(Kermes minerale. Rothbraunes Schwefelantimon, Mineralkermes.)

Formel des oxydfreien: $SbS_3 + HO$.

Formel des oxydhaltigen: $(SbS_3 + HO) + x\,(NaO + SbO_3)$.

Bereitung. Bei diesem Präparate befindet man sich in Verlegenheit, wenn man eine allgemein brauchbare Vorschrift geben soll, denn fast alle bis jetzt bekannt gewordenen Bereitungsweisen liefern Produkte von verschiedener Zusammensetzung. Das grösste Hinderniss bietet hiebei die Ungewissheit dar, ob der Kermes oxydfreies oder oxydhaltiges Schwefelantimon seyn und wie viel Antimonoxyd er im letztern Falle enthalten soll? Bevor diese Fragen entschieden sind, darf der Apotheker nicht anders als streng nach der Vorschrift seiner Landes-Pharmakopöe arbeiten, um den an sein Präparat zu machenden gesetzlichen Anforderungen zu entsprechen. Im Nachfolgenden werde ich mich daher darauf beschränken, eine gute Methode zur Bereitung des oxydfreien Kermes, und eine (wenigstens was Ausbeute und Ansehen des Präparats betrifft) empfehlenswerthe zur Bereitung eines oxydhaltigen zu geben. Ganz besondere Rücksicht werde ich aber der Theorie, namentlich des oxydhaltigen, worüber noch so manche Zweifel herrschen, widmen. Uebrigens wird dieser Artikel weniger voluminös ausfallen, als diess in den meisten Lehrbüchern der Fall ist, wofür mir meine Leser vielleicht Dank wissen.

a) Des oxydfreien. 8 Theile getrocknetes und gepulvertes Glaubersalz, 6 Theile gepulvertes Schwefelantimon und 3 Theile gepulverte Kohle schmelze man, innig vermengt, auf die in dem vorigen Artikel a) angegebene Weise, koche die Masse wie dort, aber ohne Zusatz von

Schwefel, mit 30—40 Theilen Wasser aus, filtrire, verdünne das Filtrat noch mit 100—150 Theilen Wasser, präcipitire mit arsenfreier verdünnter Schwefelsäure, wasche den Niederschlag, trockne ihn bei gelinder Wärme und bewahre ihn in einem verschlossenen Glase im Dunkeln auf. Die Ausbeute wird 5—5$^1/_2$ Theile betragen.

b) Des oxydhaltigen. 6 Theile getrocknetes und gepulvertes kohlensaures Natron, 5 Theile gepulvertes Schwefelantimon und 1 Theil gepulverten Schwefel vermenge man innig mit einander, drücke das Gemenge in einen irdenen Schmelztiegel, welcher nur zu $^3/_4$ davon angefüllt wird, ein, bedecke den Tiegel mit einem Ziegelstein, erhitze ihn in einem gut ziehenden Windofen so lange, bis sein Inhalt vollständig geschmolzen ist und sich nicht mehr aufblähet, und giesse hierauf in einen gusseisernen Kessel aus. Die erstarrte braune Masse pulvere man nach dem Erkalten; in dem Kessel erhitze man 100 Theile Wasser zum Sieden, lege zuerst den Tiegel hinein, um das noch darin Hängengebliebene abzulösen, nehme dann den Tiegel wieder heraus, schütte die gepulverte Masse hinzu, koche unter beständigem Umrühren noch $^1/_2$ Stunde lang, ersetze das inzwischen verdunstete Wasser durch neues kochendheisses und filtrire die Lauge sogleich in einen Hafen oder ein Fass, in welchem sich gegen 2000 Theile lauwarmes Wasser befinden. Nachdem man den Inhalt des Filters noch mit kochendem Wasser nachgewaschen hat, rühre man die in dem Präcipitirgefässe vereinigten Flüssigkeiten anhaltend durcheinander, und überlasse sie einige Tage hindurch der Ruhe. Sollte sich nach dieser Zeit der Niederschlag noch nicht gehörig gesetzt haben, so rühre man das Ganze wiederum anhaltend um und setze noch Wasser hinzu. Den durch wiederholtes Aufgiessen von kaltem Wasser, Absetzenlassen und Dekantiren gereinigten Niederschlag sammle man auf einem leinenen Seihetuch und trockne ihn in ganz gelinder Wärme. Er wird gegen 3$^1/_2$ Theile wiegen. — Um die zum Auswaschen dieses Niederschlags nothwendigen grossen Mengen destillirten Wassers — des Brunnenwassers darf man sich nämlich nicht bedienen — zu ersparen, kolire man, ohne zuvor auszuwaschen, den in der Flüssigkeit suspendirten Niederschlag ab, trockne ihn in ganz gelinder Wärme, reibe ihn fein und behandle ihn nun wiederholt so lange mit frischen Quantitäten kalten Wassers, bis dasselbe weder alkalische

Reaction noch Geschmack mehr zeigt, worauf man ihn abermals trocknet.

Vorgang. a) Wegen des Processes beim Schmelzen von schwefelsaurem Natron, Schwefelantimon und Kohle verweise ich auf den vorigen Artikel. Wasser löst aus der Masse das gebildete Natrium-Hyposulphantimoniit $= 3\,NaS + SbS_3$ auf, und lässt die überschüssige Kohle nebst den im rohen Schwefelantimon enthaltenen fremden und in Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelmetallen (Eisen, Kupfer, Blei) zurück, während sich das etwa vorhandene Schwefelarsen (auf Kosten eines Theils Schwefelnatrium ein dem Hyposulphantimoniit analoges Natrium-Hyposulpharseniit bildend) mit auflöst. Die filtrirte Auflösung ist (fast) farblos und trübt sich in verschlossenen Gefässen nicht. Krystallisirt kann sie unter den gewöhnlichen Umständen (beim Zutritt der Luft) nicht werden, was zur Entfernung des Schwefelarsens sehr wünschenswerth wäre, denn sie zersetzt sich zum Theil beim Abdampfen in der Weise, dass ein Theil des Schwefelnatriums seinen Schwefel an das Schwefelantimon abgiebt und höchstes Schwefelantimon $= SbS_5$ bildet. Letzteres vereinigt sich nun mit dem noch unzersetzten Schwefelnatrium zu Natrium-Sulphantimoniat $= 3\,NaS + SbS_5$ (demselben Salze, aus welchem durch Säuren der Sulphuraurat gefällt wird). Da aber die zur Entstehung dieses Sulphantimoniats nöthige Menge Schwefelnatrium nicht mehr vorhanden ist, so zersetzt sich wiederum ein Theil des neugebildeten höchsten Schwefelantimons, um Schwefelnatrium zu erzeugen, in Folge dessen, ausser Natrium, auch Antimon in Freiheit gesetzt wird. Diese Vorgänge lassen sich folgendermaassen anschaulich machen.

4 M.-G. $3\,NaS + SbS_3$ zerfallen in:

8 M.-G. Na, 4 M.-G. NaS und 4 M.-G. SbS_5;

und diese setzen sich um in:

3 M.-G. $3\,NaS + SbS_5$, 3 M.-G. Na und 1 M.-G. Sb.

Die in Freiheit gesetzten 3 M.-G. Natrium und 1 M.-G. Antimon nehmen so viel Sauerstoff aus der Luft auf, dass 3 M.-G. Natron und 1 M.-G. Antimonsäure gebildet werden.

3 M.-G. Na, 1 M.-G. Sb und 8 M.-G. O bilden:

1 M.-G. $3\,NaO + SbO_5$.

Kürzer lässt sich die Sache erklären, wenn man von 1 M.-G. Natrium-Hyposulphantimoniit sogleich allen Schwefel auf 3 M.-G.

Natrium-Hyposulphantimoniit überträgt, und zu jenem: 8 M.-G. Sauerstoff setzt:

4 M.-G. $3\,NaS + SbS_3$ und 8 M.-G. O bilden:

3 M.-G. $3\,NaS + SbS_5$ und 1 M.-G. $3\,NaO + SbO_5$.

Kommt zu der Auflösung des Natrium-Hyposulphantimoniits verdünnte Schwefelsäure, so wird Wasser zersetzt; der Sauerstoff des Wassers tritt an das Natrium, die Schwefelsäure an das neuentstandene Natron, der Wasserstoff des Wassers vereinigt sich mit dem Schwefel des Schwefelnatriums zu flüchtigem Schwefelwasserstoff, und das Schwefelantimon fällt als ein rother flockiger Niederschlag zu Boden.

1 M.-G. $3\,NaS + SbS_3$, 3 M.-G. SO_3 und 3 M.-G. HO bilden:

3 M.-G. $NaO + SO_3$, 3 M.-G. HS und 1 M.-G. SbS_3.

Wie man sieht, bedarf es hier derselben stöchiometrischen Menge Schwefelsäure, wie wenn 1 M.-G. Natrium-Sulphantimoniat (zum Behuf der Bereitung des Goldschwefels) zersetzt wird.

b) Wenn kohlensaures Natron (oder Kali) mit Schwefelantimon geschmolzen wird, so entweicht die Kohlensäure und verursacht ein Aufblähen der Masse. 3 M.-G. Natron geben in demselben Momente an 1 M.-G. Schwefelantimon den Sauerstoff ab und nehmen dafür dessen Schwefel auf; die neuentstandenen 3 M.-G. Schwefelnatrium verbinden sich mit 1 M.-G. Schwefelantimon zu Natrium-Sulphantimoniit, und das neuentstandene 1 M.-G. Antimonoxyd bindet 2 M.-G. Schwefelantimon zu dem sogenannten Spiessglanzsafran (Crocus antimonii, Crocus metallorum, Stibium oxydatum fuscum). Die geschmolzene Masse führt wegen ihrer leberbraunen Farbe den Namen Spiessglanzleber (Hepar antimonii).

3 M.-G. $NaO + CO_2$ und 4 M.-G. SbS_3 bilden:

1 M.-G. $3\,NaS + SbS_3$, 1 M.-G. $SbO_3 + 2\,SbS_3$ und 3 M.-G. CO_2.

1989 Theile kohlensaures Natron erfordern mithin 8848 Th. Schwefelantimon. Geschah die Schmelzung in diesem Verhältniss der Ingredienzien, so löst sich beim Kochen der Masse mit Wasser das Natrium-Sulphantimoniit (nebst dem etwa vorhandenen Schwefelarsen) auf, der Spiessglanzsafran bleibt (nebst Schwefel-Eisen, -Kupfer, -Blei) zurück und aus der abfiltrirten Lösung schlägt sich beim Erkalten nichts nieder. Um nun — um was es sich bei der Darstellung des Kermes eigentlich handelt — aus der heiss filtrirten Lösung durch blosses Erkalten, also

ohne Zusatz von Säure, einen Niederschlag zu bekommen, muss die Menge des kohlensauren Alkalis vermehrt werden, und in dem Grade, als diess geschieht, nimmt auch die Quantität des Niederschlags zu. Das überschüssig zugesetzte kohlensaure Natron zerlegt nämlich den Spiessglanzsafran (die Verbindung von 1 M.-G. Antimonoxyd und 2 M.-G. Schwefelantimon), und nimmt daraus Antimonoxyd, bei hinreichender Menge von Soda alles Antimonoxyd auf, während das Schwefelantimon an das Natrium-Sulphantimoniit tritt und dieses in ein saures Salz $= 3\,NaS + 3\,SbS_3$ verwandelt. Man kann entweder annehmen, dass die Zerlegung des Spiessglanzsafrans durch das überschüssig zugesetzte kohlensaure Natron schon während des Schmelzens im Tiegel erfolgt, oder, dass sie erst beim Kochen der geschmolzenen Masse mit Wasser stattfindet. Mag man nun der einen oder der andern Ansicht huldigen*), so steht so viel fest, dass bei einem hinreichenden Ueberschuss von Soda, wie er in der oben gegebenen Vorschrift enthalten ist, die geschmolzene Masse fast vollständig von kochendem Wasser aufgelöst wird, dass aber diese Auflösung beim Erkalten eine starke rothbraune Trübung erleidet. Die heisse Auflösung enthält, wie aus dem Gesagten hervorgeht, saures Natrium-Sulphantimoniit, Antimonoxyd und kohlensaures Natron; das Antimonoxyd durch Hülfe der Soda aufgelöst. Das saure Schwefelsalz kann indessen nur in der Hitze bestehen; beim Erkalten der Solution zerfällt es wieder in neutrales Salz, welches (nebst dem Schwefelarsen) gelöst bleibt, und in freies Schwefelantimon, welches sich als ein amorphes Hydrat ausscheidet. Aber auch das Antimonoxyd, welches sich durch Hülfe der Soda in so reichlicher Menge in dem kochenden Wasser gelöst hatte, fällt beim Erkalten grösstentheils wieder heraus, und zwar nicht amorph, sondern krystallinisch und mit Natron chemisch vereinigt. Der Niederschlag ist also ein *Gemenge* von amorphem Schwefelantimon-Hydrat und krystallinischem, natron-

*) Meine Erfahrungen sprechen für die erstere Ansicht, wonach nämlich schon beim Schmelzen (und vorzugsweise nur hiebei) die Trennung des Antimonoxyds vom Schwefelantimon erfolgt. Schmilzt man nämlich (nach Liebig) 4 Theil Schwefelantimon mit 1 Theil Soda, und kocht die Masse hernach mit Sodalösung aus, so erhält man, wenn auch die Gesammtmenge der Soda die des Schwefelantimons übertrifft, doch kaum 1 Theil Kermes.

haltigem Antimonoxyd. Die beiden Gemengtheile lassen sich unter dem Mikroskope leicht unterscheiden; das Schwefelantimon erscheint in braunrothen Kügelchen, das Antimonoxyd-Natron in weissen, durchsichtigen Krystallen. Damit der Niederschlag recht fein vertheilt ausfalle, muss die siedendheiss filtrirte Auflösung sogleich mit einer grossen Menge warmen Wassers in Berührung gebracht werden. Diess führt freilich wieder den Uebelstand mit sich, dass sich der Niederschlag in der Regel schwer absetzt und ausserordentlich grosse Mengen Wasser zum Auswaschen bedarf. Doch lässt sich, wenn man Ursache haben sollte, das destillirte Wasser zu schonen, dadurch abhelfen, dass man den Niederschlag vor dem Auswaschen sammelt und trocknet, dann wieder mit Wasser anreibt und nun erst auswäscht. Zum Auswaschen darf man sich nur des kalten Wassers bedienen, denn heisses entzieht nicht bloss Natron und Antimonoxyd, sondern bewirkt auch eine theilweise Oxydation des Schwefelantimons. — Da sich schon bei einmaligem Auskochen der geschmolzenen Masse mit Wasser fast alles auflöst, so fällt die Nothwendigkeit einer zweiten Auskochung von selbst weg; ein zweites Auskochen wäre auch kaum ausführbar, denn man müsste zu diesem Zwecke sämmtliche Flüssigkeit, aus der sich der Kermes geschieden hat, erst wieder einengen, was eine fast gänzliche Zersetzung des darin enthaltenen Schwefelsalzes zur Folge hätte.

Die oben gegebene Vorschrift zur Bereitung des oxydhaltigen Kermes (6 Th. Soda, 5 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel) enthält auf 4 M.-G. Schwefelantimon über 15 M.-G. kohlensaures Natron, und hat sich als praktisch erwiesen, d. h. das darin überschüssig vorhandene Natroncarbonat (über 12 M.-G.) reicht aus, um den Spiessglanzsafran (die Verbindung von 1 M.-G. Antimonoxyd und 2 M.-G. Schwefelantimon) vollständig zu zerlegen. Der frei hinzugesetzte (über 8 M.-G. betragende) Schwefel führt eine Verminderung von Antimonoxyd herbei, indem eine gewisse Portion Schwefelnatrium auf seine Kosten und nicht auf Kosten des Schwefelantimons erzeugt wird. Es versteht sich, dass die Menge des Schwefels ein gewisses Maass nicht überschreiten darf, widrigenfalls gar kein Antimonoxyd entstehen würde. So lange aber noch Soda im Ueberschusse sich befindet, bildet sich auch Antimonoxyd. Wird im Gegentheil die Menge der Soda bedeutend über das vorgeschriebene Quantum überschritten, so kann der Fall eintreten, dass alles gebildete Antimonoxyd beim

Erkalten der Solution gelöst bleibt, folglich oxydfreier Kermes niederfällt.

Die meisten Vorschriften zur Bereitung des Kermes enthalten weniger als 6 Theile Soda (oder eine dieser entsprechende Menge kohlensaures Kali) auf 5 Theile Schwefelantimon; daher bleibt beim Auskochen mit Wasser ein beträchtlicherer Rückstand (mehr Spiessglanzsafran) auf dem Filter, und hieraus erklären sich zugleich die geringern Ausbeuten.

Nachdem ich nun die Theorie der Kermesbildung, die, wie man sieht, nicht so schwierig ist, wie sie auf den ersten Blick erscheint, auseinandergesetzt habe, muss ich noch einiger Nebenumstände gedenken, deren Kenntniss zur Vollständigkeit des Ganzen gehört, die aber, in die eigentliche Theorie des Präparats mit eingeflochten, diese nur complicirt, wo nicht den Meisten unverständlich machen würden. In dem Rückstande von der Auskochung der geschmolzenen Masse bemerkt man nämlich fast immer metallisch glänzende Theile, welche sich bei näherer Prüfung als reines Antimon zu erkennen geben. Andererseits besitzt die Flüssigkeit, aus welcher sich der Kermes niedergeschlagen hat, die Eigenschaft, auf Zusatz von Säuren Goldschwefel (SbS_5) fallen zu lassen. Beide Thatsachen stehen mit einander in innigster Beziehung. Das Schwefelnatrium hat eine grosse Neigung, mit dem höchsten Schwefelantimon in Verbindung zu treten; da aber im vorliegenden Falle die zur Umwandlung des niedrigsten Schwefelantimons (SbS_3) in höchstes erforderliche Menge Schwefel fehlt, so muss ein Theil des Schwefelantimons selbst diesen Schwefel hergeben, in Folge dessen das Antimon dieses Schwefelantimons metallisch ausgeschieden wird.

9 M.-G. NaS und 5 M.-G. SbS_3 bilden:

3 M.-G. $3NaS + SbS_5$ und 2 M.-G. Sb.

Die Verbindung des Schwefelnatriums mit dem höchsten Schwefelantimon löst sich in Wasser ohne Zersetzung auf, bleibt also in der über dem ausgeschiedenen Kermes stehenden alkalischen Lauge; kommt zu dieser Lauge verdünnte Schwefelsäure, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff und der negative Faktor jenes Schwefelsalzes, das höchste Schwefelantimon, fällt nieder. Uebrigens darf man nicht glauben, dass dieser Niederschlag nur höchstes Schwefelantimon ist. Aus dem früher Mitgetheilten ist bekannt, dass jene Lauge, ausser freiem kohlensaurem Alkali, wesentlich das neutrale Natrium-Hyposulphantimoniit ($3NaS +$

SbS_3) enthält, folglich fällt auch niedrigstes Schwefelantimon (SbS_3) mit nieder, die verschiedenen Schwefelungsstufen des Antimons sehen sich aber im *frisch präcipitirten, noch feuchten* Zustande so ähnlich, dass man leicht die eine für die andere halten, und Gemenge mehrerer dem blossen Ansehn nach gar nicht mehr erkennen kann. —

Der hie und da gebräuchliche sogenannte nasse Weg zur Bereitung des (oxydhaltigen) Kermes, wo nämlich feingepulvertes Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron (oder Kali) nicht geschmolzen, sondern unmittelbar mit einer wässrigen Lösung dieser Carbonate gekocht wird, liefert dieselben Produkte wie der trockne Weg, aber eine weit geringere Ausbeute an Kermes. Es kommt hierbei nicht allein auf das Verhältniss des kohlensauren Alkalis zum Schwefelantimon, sondern auch auf die Menge des Wassers an; je verdünnter die Auflösung, um so weniger wird das Schwefelantimon angegriffen, und umgekehrt. Das Auskochen muss mit ein und derselben Lauge mehrere Male wiederholt werden; die nach einander erhaltenen Niederschläge sind indessen ungleich zusammengesetzt, d. h. der erste enthält wenig oder kein Antimonoxyd, die folgenden aber immer mehr davon. Es ist nämlich klar, dass das überschüssig vorhandene kohlensaure Alkali sich gleich bei der ersten Kochung mit Antimonoxyd sättigen wird, dass mithin bei den folgenden Kochungen mit derselben Lauge das immer neuerdings wieder gebildete Antimonoxyd wohl in der Hitze aufgelöst bleiben kann, aber beim Erkalten herausfallen muss. Man pflegt dann die verschiedenen Präcipitate vor dem Gebrauche mit einander zu vermengen. Offenbar verdient aber der trockne Weg zur Bereitung des Kermes den Vorzug vor dem nassen.

Prüfung. Der Kermes ist ein mehr oder weniger braunrothes, zartes, geruch- und geschmackloses Pulver. Der oxydfreie besitzt stets eine dunklere Farbe und zeigt sich unter starker Vergrösserung in Form von amorphen Kügelchen, der oxydhaltige als ein *Gemenge* dieser Kügelchen mit farblosen Krystallchen von Antimonoxyd-Natron. Der nach der Vorschrift b) bereitete Kermes enthält gegen $^1/_3$ dieses natronhaltigen Antimonoxyds. Bei Zutritt von Luft und Licht verändert er sich ähnlich wie der Goldschwefel (S. 680). In einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt, verliert der Kermes Wasser, kommt dann in Fluss, entbindet etwas Schwefel, welcher sich nebst dem Wasser im obern Theile

der Röhre anlegt und hinterlässt eine stahlgraue krystallinische Masse vom Ansehen des gewöhnlichen Schwefelantimons, die aber, wegen der Gegenwart von Antimonoxyd, ein mehr oder weniger röthliches Pulver giebt. Das Auftreten von freiem Schwefel bei dieser Erhitzung wird durch die Gegenwart des Wassers und der Luft bedingt. Der Sauerstoff und Wasserstoff des Wassers wirken nämlich gleichzeitig auf einen Theil Schwefelantimon; es bilden sich Antimonoxyd, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, letztere beide zerfallen aber wieder in Wasser und Schwefel.

2 M.-G. HS und 1 M.-G. SO_2 bilden:
2 M.-G. HO und 3 M.-G. S.

An offner Luft erhitzt, verbrennt der Schwefel zu schwefliger Säure und das Antimon verwandelt sich grösstentheils in feuerbeständige antimonige Säure.

Salzsäure löst den Kermes unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff leicht auf; die Auflösung wird durch Wasser milchig (s. Stibium chloratum). Eine Auflösung von Weinsteinsäure entzieht dem oxydhaltigen Kermes das Antimonoxyd und lässt oxydfreies Schwefelantimon-Hydrat zurück; diese Auflösung trübt sich nicht auf Zusatz von Wasser. Umgekehrt löst Aetzkalilauge vom oxydhaltigen Kermes das Schwefelantimon auf und lässt das Antimonoxyd zurück; die Auflösung enthält unterantimoniges Sulphid. In Aetzammoniak ist er nur in sehr geringer Menge, nämlich zu $^1/_{1120}$ löslich. An kaltes destillirtes Wasser darf der Kermes nichts abgeben, ihm also weder eine alkalische Reaction, noch die Eigenschaft ertheilen, durch salpetersauren Baryt, salpetersaures Silber, oxalsaures Ammoniak oder phosphorsaures Ammoniak getrübt zu werden (s. Stib. sulph. aur.). Ueberhaupt verweise ich in Bezug auf die Verunreinigung mit Schwefelsäure, Salzsäure, Kalk, Magnesia, Kohlensäure, Kieselerde, Blei, Eisen, Kupfer, Arsen auf den vorigen Artikel.

Strontium chloratum.

(Strontiana muriatica. Chlorstrontium, salzsaurer Strontian.)

Formel: SrCl + 6 HO.

Bereitung. 3 Theile feingepulverten Cölestin menge man innig mit 1 Theil feingepulverter Holzkohle, drücke

das Gemenge in einen irdenen oder Graphittiegel fest ein, bringe zuletzt noch eine dünne Schicht Kohlenpulver darauf, bedecke den Tiegel mit einem Ziegelstein, welchen man noch mit Eisendraht befestigt, verstreiche die Fugen bis auf eine kleine Oeffnung mit Lehm, setze, nachdem der Kitt getrocknet ist, den Tiegel auf ein Stück Ziegel in einen gut ziehenden Windofen, gebe anfangs schwaches, wenn aber der Tiegel durchwärmt ist, starkes Kohlenfeuer, welches man noch durch Aufsetzen einer mit Röhre versehenen Kuppel bis zum Weissglühen verstärkt, und, je nach der Menge des Cölestins, 1—3 Stunden unausgesetzt unterhält. Damit die Zersetzung möglichst vollständig erfolge, behandle man in einem Tiegel nie über 100 Unzen auf einmal. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, leere man seinen Inhalt, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe in 9 Theile destillirtes oder Regenwasser, welches sich in einem, unter freiem Himmel stehenden, 20 Theile Wasser fassenden irdenen Hafen befindet, und setze nach und nach in kleinen Portionen so lange gemeine Salzsäure hinzu, bis kein starkes Aufbrausen mehr stattfindet und die Flüssigkeit das Curcumapapier nur noch schwach braun färbt. Die Quantität der zu verbrauchenden Säure lässt sich im Voraus nicht genau bestimmen, weil der schwefelsaure Strontian selten oder nie so vollständig durch Kohle zerlegt wird, dass nicht neben dem Schwefelstrontium noch etwas schwefelsaurer Strontian bleibt; ich bedurfte in der Regel 3—3½ Theile Säure von 1,130 spec. Gewicht. Wegen des entweichenden Schwefelwasserstoffgases muss man alle Vorsicht anwenden, um nicht zu viel davon einzuathmen. Die Salzlauge wird nun filtrirt, dann mit noch so viel Salzsäure versetzt, dass die alkalische Reaction gänzlich verschwindet und zur Krystallisation verdunstet. Die Lauge muss sehr concentrirt seyn, bis sie anfängt zu krystallisiren. Nach dem zweiten Anschuss sammle man die Krystalle in einem Trichter, lasse sie vollständig abtropfen, breite sie sodann auf Druckpapier aus und lasse sie an der Luft trocknen. Die Mutterlauge verdunste man zur Trockne und verwende das trockne Salzpulver zu technischen Zwecken. Die Ausbeute an reinem krystallisirtem Salz beträgt ohngefähr 1½ Theil und an eingetrocknetem etwa eben so viel.

Vorgang. Der Cölestin ist schwefelsaurer Strontian, wie er aber in der Natur vorkommt, fast stets mit Kupfer, Eisen, Mangan, Magnesia, Kalk, Baryt verunreinigt; die blaue Varietät ver-

dankt ihre Farbe einem Gehalte von phosphorsaurem Eisenoxyduloxyd. Wird er mit Kohle einer starken Glühhitze ausgesetzt, so giebt er an diese seinen Sauerstoff ab, es bildet sich (bei Ueberschuss von Kohle) Kohlenoxydgas, welches entweicht, und Schwefelbaryum bleibt zurück.

1 M.-G. $SrO + SO_3$ und 4 M.-G. C bilden:
1 M.-G. SrS und 4 M.-G. CO.

1148 Theile Cölestin bedürfen also 300 Theile reinen Kohlenstoff, wegen der Unreinheit der Holzkohle muss aber auf 3 Th. Cölestin wenigstens 1 Theil Kohle genommen werden. Auch die übrigen dem Minerale anhängenden schwefelsauren Verbindungen verwandeln sich durch die Kohle in Schwefelmetalle. Die auf dem Gemenge befindliche Schicht Kohlenpulver soll den oxydirenden Einfluss der Luft verhindern. Bei dem Eintragen der geglüheten und erkalteten Masse in das Wasser muss fortwährend umgerührt werden, weil sich sonst steinharte Klumpen bilden, die selbst der Einwirkung der Säure lange widerstehen. Die hinzukommende Salzsäure bildet Chlorstrontium und Schwefelwasserstoff:

1 M.-G. SrS und 1 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. SrCl und 1 M.-G. HS,

welches letztere unter Aufbrausen grösstentheils gleich entweicht, und sowohl dieses Brausens wegen die Anwendung eines geräumigen Hafens, als auch wegen seiner Schädlichkeit die Ausführung der Operation im Freien nöthig macht. Ganz vollständig darf das Schwefelstrontium nicht gleich zersetzt werden, damit das Eisen, Kupfer und Mangan (als Schwefelmetalle) ausgeschieden bleiben, und sogleich durch Filtriren getrennt werden können. Erst nach der Filtration verwandelt man, durch Uebersättigen mit Salzsäure, den Rest des aufgelösten Schwefelstrontiums gleichfalls in Chlorstrontium. Um das Strontiansalz rein, d. h. auch von Baryt, Kalk und Magnesia frei zu erhalten, muss es krystallisirt werden; wegen seiner Leichtlöslichkeit kann dieser Zweck aber nur durch starkes Einengen der Lauge erreicht werden, wesshalb auch nur der erste und zweite Anschuss als reines Chlorstrontium zu betrachten sind. Der folgende Anschuss enthält fast immer schon etwas von jenen Verunreinigungen, die Lauge wird daher nach der zweiten Krystallisation zur Trockne verdunstet, und dieses Salz zu Anwendungen, wo die fremden Salze nicht schaden, z. B. zum Rothfeuer benutzt.

Beim Zersetzen der geglüheten Masse mit Salzsäure scheidet sich der Cölestin, welcher nicht in Schwefelstrontium verwandelt war, ab; man sammelt ihn und hebt ihn zu einer neuen Glühung mit Kohle auf.

Prüfung. Das Chlorstrontium krystallisirt in wasserhellen sechsseitigen Säulen, die meistens als Nadeln erscheinen, keinen Geruch und einen scharfsalzigen, bittern Geschmack besitzen. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht. In der Wärme verliert es sein Wasser, ohne zu schmelzen, in der Glühhitze geräth es in Fluss, erleidet aber keine weitere Veränderung dabei. Vom Wasser bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur nur $^3/_4$ seines Gewichts, in der Kochhitze noch weniger zur Auflösung; Weingeist von 80% nimmt bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{24}$, im Kochen $^2/_5$ seines Gewichts auf. Die Lösungen reagiren neutral; die geistige brennt mit rother Flamme. Entsteht in der wässrigen Lösung durch Kieselfluorwasserstoffsäure sogleich oder nach einiger Zeit eine Trübung, so ist Baryt vorhanden. Die Kieselfluorwasserstoffsäure bildet nämlich mit Barytauflösungen eine unlösliche Verbindung von Fluorbaryum und Kieselfluor, während die entsprechende Verbindung des Strontiums löslich ist.

3 M.-G. $BaCl$ und 1 M.-G. $2\,SiF_3 + 3\,HF$ bilden:

1 M.-G. $3\,BaF + 2\,SiF_3$ und 3 M.-G. HCl.

Kalk lässt sich nicht direct durch oxalsaures Ammoniak nachweisen, weil durch dieses Reagens auch der Strontian gefällt wird; man fälle daher zuvor den letztern mit Schwefelsäure, filtrire, übersättige das Filtrat mit Ammoniak und setze nun oxalsaures Ammoniak hinzu. Man kann auch die von dem schwefelsauren Strontian abfiltrirte Flüssigkeit mit Weingeist schütteln, welcher den Kalk als schwefelsauren fällt. Erfolgt durch Kaliumeisencyanür in der verdünnten Auflösung des Präparats eine blaue oder bräunliche Trübung, so ist Eisen oder Kupfer vorhanden (s. Acid. acet.). Entsteht durch Ammoniak eine weisse Trübung, welche durch eine Auflösung von Salmiak wieder verschwindet, so ist Magnesia zugegen, welche sich, sowie der Kalk, auch schon dadurch zu erkennen giebt, dass das Salz an der Luft feucht wird.

Strontium oxydatum purum.

(Strontiana caustica. Strontiumoxyd, Aetzstrontian.)

Formel: $SrO + HO + 8\ Aq.$

Bereitung. a) *Aus dem Schwefelstrontium mittelst Kupferoxyd.* Eine beliebige Menge schwefelsauren Strontians verwandle man durch Glühen mit Kohlenpulver auf die bei Strontium chloratum angegebene Weise in Schwefelstrontium, übergiesse dasselbe in einer porcellanenen Schale mit der zehnfachen Menge reinen Wassers, erhitze zum Kochen und setze unter beständigem Umrühren so lange Kupferhammerschlag hinzu, bis eine abfiltrirte Probe von einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds nicht mehr schwarz oder braun, sondern blassblau niedergeschlagen wird. Auf das aus 3 Theilen Cölestin bereitete Schwefelstrontium bedarf man gegen 2 Theile Kupferhammerschlag. Hierauf filtrire man die über dem schwarzen Satze befindliche Flüssigkeit sogleich in einen gläsernen Cylinder, wasche erstern noch mit etwas heissem Wasser aus, füge das Waschwasser dem erstern Filtrate hinzu, und stelle den Cylinder, mit Blase verbunden, 24 Stunden lang an einen kühlen Ort. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Krystalle trockne man so schnell als möglich zwischen Druckpapier und bewahre sie in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Mutterlauge wird entweder als solche (Aqua strontianae) aufgehoben und verwendet, oder, wenn man den übrigen darin befindlichen Strontian ebenfalls in fester Form haben will, weiter eingedampft; diess Eindampfen muss aber, zur Abhaltung der Luft, in einer Retorte geschehen, in welcher dann auch die Lauge zum Anschiessen gelassen werden kann. — 3 Theile schwefelsaurer Strontian liefern gegen 3 Theile krystallisirten Aetzstrontian.

b) *Aus dem salpetersauren Strontian mittelst metallischem Eisen.* 2 Theile in der Wärme getrockneten und gepulverten salpetersauren Strontians vermenge man mit 1 Theil Eisenfeile und trage das Gemenge löffelweise, jedoch nicht zu schnell hintereinander, in einen rothglühenden irdenen Schmelztiegel. Wenn die Masse aufgehört hat zu schäumen, teigig und endlich bröcklich geworden ist, nehme man sie mit einem eisernen Spatel heraus, stosse sie nach dem Erkalten, koche in einem eisernen Hafen erst den Tiegel (worin noch eine Portion der Masse hängen geblieben ist) mit 20 Theilen Wasser

$^1/_2$ Stunde lang aus, nehme den Tiegel heraus, setze zu der kochenden Flüssigkeit die übrige gestossene Masse, koche unter Zusatz von 8 Theilen Wasser noch $^1/_2$ Stunde lang, filtrire in ein verschliessbares Gefäss, lasse 1 Tag ruhig stehen, und verfahre im Uebrigen, wie unter a) angegeben worden. Man erhält beinahe 2 Theile krystallisirten Strontian.

Die Darstellung des Aetzstrontians aus salpetersaurem Strontian allein oder aus kohlensaurem Strontian mit Kohle ist, ebenso wie beim Baryt, nicht vortheilhaft.

Vorgang. a) Kommt eine Auflösung von Schwefelstrontium (s. Strontium chloratum) mit Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul, etwas Kupferoxyd und metallischem Kupfer, in Berührung, so tritt der Sauerstoff des Hammerschlags an das Strontium und bildet Strontian, und das Kupfer vereinigt sich mit dem Schwefel zu unlöslichem Schwefelkupfer, von welchem die Auflösung des Strontians abfiltrirt wird. Wäre der Hammerschlag reines Kupferoxydul, so würden

1 M.-G. SrS und 1 M.-G. Cu_2O bilden:

1 M.-G. SrO und 1 M.-G. Cu_2S,

oder 748 Schwefelstrontium würden 892 Oxydul fordern, mithin 2 Theile Schwefelstrontium (die aus 3 Theilen Cölestin bei vollständiger Zersetzung beinahe erhaltene Menge) $2^1/_3$ Theil Oxydul. Man bedarf aber weniger, weil im Hammerschlag auch Oxyd enthalten ist, welches zu Doppelt-Schwefelkupfer wird:

1 M.-G. SrS und 1 M.-G. CuO bilden:

1 M.-G. SrO und 1 M.-G. CuS,

und das darin befindliche metallische Kupfer verwandelt sich, wie das Oxydul, in Einfach-Schwefelkupfer, aber unter Zerlegung von Wasser und Entwicklung von Wasserstoffgas:

1 M.-G. SrS, 2 M.-G. Cu und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. SrO, 1 M.-G. Cu_2S und 1 M.-G. H.

Mit dem Kochen, Filtriren, Abdampfen u. s. w. muss man möglichst rasch verfahren und dabei die Luft, so gut es gehen will, abhalten, weil der Strontian die Kohlensäure der Luft sehr begierig anzieht und dadurch unlöslich wird. Diesem kaum ganz zu beseitigenden Umstande, sowie der Thatsache, dass beim Glühen des Cölestins mit Kohle stets ein kleiner Theil des erstern der Reduction entgeht, hat man es zuzuschreiben, dass die Ausbeute an krystallisirtem Aetzstrontian, welche von 3 Theilen des Minerals über 4 Theile betragen sollte, immer weit niedriger ausfällt.

b) Der salpetersaure Strontian lässt in der Glühhitze seine Säure fahren, welche sich wegen Mangel an Wasser sogleich in Sauerstoff und gelbbraune Dämpfe von Untersalpetersäure $= NO_4$ zerlegt. Die Zersetzung des Salzes erfolgt zwar etwas schneller als die des salpetersauren Baryts, aber doch immer ziemlich langsam, hingegen sehr rasch, wenn ihm ein nach Sauerstoff begieriger Körper hinzugesetzt wird, wie z. B. das Eisen. Letzteres entzieht der Salpetersäure 3 M.-G. Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyd, während Stickoxydgas entweicht (was in Berührung mit der Luft zu NO_4 wird).

1 M.-G. $SrO + NO_5$ und 2 M.-G. Fe bilden:

1 M.-G. SrO, 1 M.-G. Fe_2O_3 und 1 M.-G. NO_2.

1323 Theile salpetersaurer Strontian erfordern also 700 Th. metallisches Eisen, oder 2 Theile 1 Theil. Wenn man genau nach der gegebenen Vorschrift gearbeitet hat, so enthält der Rückstand im Tiegel keine Spur Salpetersäure mehr (wovon man sich leicht durch Behandeln einer Probe mit Schwefelsäure und 1 Tropfen Indigosolution überzeugen kann). Die übrige Manipulation bedarf keiner weitern Erklärung. Auch hier fällt die Ausbeute an krystallisirtem Strontian weit unter die Theorie, denn 2 Th. salpetersaurer Strontian sollten eigentlich $2^1/_2$ Th. liefern. Diess rührt, ausser von dem Einflusse der Kohlensäure der Luft, vorzüglich noch daher, dass das Eisenoxyd mit einer Portion Strontian eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Nichtsdestoweniger verdient aber, gleichwie beim Baryt, die Behandlung des salpetersauren Strontians mit Eisen immer noch den Vorzug vor dem Glühen jenes Salzes für sich.

Prüfung. Der ätzende Strontian bildet wasserhelle vierseitige Tafeln und Nadeln, welche keinen Geruch und einen stark laugenhaften Geschmack besitzen. An der Luft überziehen sich die Krystalle durch Bildung von kohlensaurem Strontian, mit einer weissen Decke, und lassen ihr Wasser grösstentheils fahren. In der Hitze schmelzen sie, verlieren dabei 8 M.-G. Wasser (54 Proc.), und hinterlassen ein weisses Pulver $= SrO + HO$, welches im Glühen wieder in Fluss geräth, und dann auch das letzte M.-G. Wasser abgiebt. In 50 Theilen kaltem und in 2 Theilen kochendem Wasser sind sie löslich; die Lösung reagirt und schmeckt stark alkalisch, und bildet an der Luft weisse Häute von kohlensaurem Strontian. Eine Verunreinigung mit Baryt entdeckt man nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, durch Kieselfluorwasser-

stoffsäure, und Kalk durch Schwefelsäure und Weingeist (s. Strontium chloratum).

Strontium oxydatum carbonicum.

(Strontiana carbonica. Kohlensaurer Strontian.)

Formel: $SrO + CO_2$.

Bereitung. $3^1/_2$ Theile krystallisirtes Chlorstrontium löse man in der achtfachen Menge destillirten Wassers, und fälle diese Lösung mit einer Lösung von 1 Theil kohlensaurem Ammoniak in einer Mischung von 2 Theilen Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht und 2 Theilen destillirtem Wasser. Der durch Absetzenlassen, Sammeln und Auswaschen mit destillirtem Wasser erhaltene Niederschlag wird beinahe 2 Theile betragen.

Vorgang. Der hier stattfindende Process ist ganz derselbe, wie bei „Baryum oxydat. carb.“, wesshalb ich die Einzelnheiten davon übergehe.

2 M.-G. $SrCl + 6\,HO$, 1 M.-G. $NH_4O + 2\,CO_2 + HO$
und 1 M.-G. NH_3 bilden:
2 M.-G. $SrO + CO_2$, 12 M.-G. HO und 2 M.-G. NH_4Cl.

3332 Theile krystallisirtes Chlorstrontium bedürfen also 988 Theile kohlensaures Ammoniak und 2130 Theile Ammoniakliquor.

Auch sind die hier zu beobachtenden Cautelen dieselben wie bei der Bereitung des kohlensauren Baryts. Zur Präcipitation darf kein fixes kohlensaures Alkali genommen werden. Die Waschwässer benutzt man auf Salmiak.

Prüfung. Der reine kohlensaure Strontian ist ein schneeweisses, geruch- und geschmackloses Pulver. In der Glühhitze erleidet es für sich keine Veränderung. In verdünnter Salpetersäure muss es sich unter Brausen leicht und vollständig auflösen; die Auflösung darf durch salpetersaures Silber nicht getrübt werden, sonst enthält sie eine Chlorverbindung. Bewirkt Kaliumeisencyanür eine blaue oder braune Trübung, so deutet diess auf Eisen oder Kupfer (s. Acid. acet.). Wird die salpetersaure Auflösung zur Trockne verdunstet, noch einige Zeit im Sandbade erhitzt, und hinterlässt dann die Masse beim Wiederauflösen in

Wasser einen schwarzbraunen Rückstand, der sich in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor auflöst, so zeigt diess Mangan an (s. Baryum oxyd. carb.). Entsteht, nachdem aus der salpetersauren Lösung der Strontian (und vielleicht vorhandene Baryt, den man, wie es beim Chlorstrontian angegeben ist, erkennt) durch Schwefelsäure ausgefällt worden, in der abfiltrirten Flüssigkeit durch (Uebersättigen mit Ammoniak und) oxalsaures Ammoniak ein Niederschlag, so ist Kalk zugegen; hinterlässt, nach Abscheidung des Kalks, das Filtrat durch Eindampfen und Glühen einen Rückstand, so kann noch Magnesia, Kali oder Natron vorhanden seyn. Zu diesem Behuf löst man den grössten Theil des Rückstandes in Wasser auf, und setzt zu einem Theile der Lösung Ammoniak und phosphorsaures Natron (oder auch bloss phosphorsaures Ammoniak), wodurch bei Gegenwart von Magnesia ein körnig krystallinischer Niederschlag entsteht (s. Ammon. caust.). Zum andern Theile der Lösung setzt man Weinsteinsäure, welche, bei Gegenwart von Kali, schwerlösliches saures weinsteinsaures Kali krystallinisch niederschlägt. Der Rest des Rückstandes wird, wenn Natron zugegen ist, am Platindraht vor dem Löthrohre erhitzt, der äussern Flamme eine starke gelbe Farbe ertheilen.

Strontium oxydatum nitricum.

(Strontiana nitrica. Salpetersaurer Strontian.)

Formel: $SrO + NO_5$.

Bereitung. Schwefelstrontium, welches auf die bei „Strontium chloratum" angegebene Weise bereitet worden ist, schütte man unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe in das Vierfache seines Gewichts destillirtes Wasser, welches sich in einem geräumigen irdenen Hafen befindet, und setze nach und nach so lange Salpetersäure von 1,20 spec. Gewichte, die zuvor noch mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt ist, hinzu, bis kein starkes Aufbrausen mehr entsteht und die Flüssigkeit das Curcumapapier nur noch schwach bräunt. Ich gebrauchte im Durchschnitt 6 Theile Säure von 1,2 auf das aus 3 Theilen Cölestin erhaltene Schwefelstrontium. Die übrige Behandlung ist ganz so wie bei „Stron-

tium chloratum“, d. h. die Salzlauge wird filtrirt, mit Salpetersäure gesättigt und zur Krystallisation verdunstet. 3 Theile Cölestin gaben durchschnittlich 3 Theile salpetersauren Strontian.

Vorgang. Aehnlich wie bei „Strontium chloratum“.

1 M.-G. SrS, 1 M.-G. NO_5 und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $SrO + NO_5$ und 1 M.-G. HS.

Auch hier lässt sich die Quantität der zu verbrauchenden Säure, wegen nie ganz vollständiger Reduction des Cölestins durch die Kohle, zum Voraus nicht bestimmen. Die Säure darf nicht im concentrirten Zustande angewandt werden, weil sie sonst auf das Schwefelstrontium oxydirend einwirkt und dasselbe theilweise wieder in schwefelsauren Strontian verwandelt.

Prüfung. Der salpetersaure Strontian krystallisirt in wasserhellen Octaëdern*), ist geruchlos und schmeckt sark salzig, bitter und kühlend. An der Luft verändert er sich nicht merklich, wenn er frei von Kalk und Magnesia ist. In der Hitze schmilzt er und lässt die Säure nach und nach fahren, welche aber sogleich in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt. Er löst sich in 2 Theilen kaltem und $^1/_2$ Th. kochendem Wasser; die Auflösung reagirt neutral. Wässriger Weingeist nimmt ihn in geringer Menge, absoluter aber gar nicht auf. Auf Verunreinigungen prüfe man ihn wie den salzsauren Strontian, und ausserdem noch auf Chlorverbindungen durch salpetersaures Silber.

Strychninum purum.

(Reines Strychnin.)

Formel: $C_{44}H_{22}N_2O_4 + 2\,HO = \overset{+}{Sr} + 2\,HO.$

Bereitung. *Aus den Brechnüssen* (Nuces vomicae). In dem Artikel „Brucinum“ (S. 254) ist bereits das Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung des Strychnins, wie auch der *Vorgang* genau beschrieben worden. Zur Erzielung schöner Krystalle löse man

*) Im Handel kommt der salpetersaure Strontian zuweilen in unförmlichen krystallinischen Massen vor, welche $^1/_4$ ihres Gewichts (4 M.-G.) Wasser enthalten. Einige Fabrikanten benutzen nämlich den Umstand, dass der salpetersaure Strontian bei langsamer Verdunstung mit 4 M.-G. Wasser krystallisirt, um das Gewicht ihrer Waare zu vermehren.

das vom Brucin befreiete Strychnin noch einmal in 12 Theilen heissem Weingeist von 80% auf und stelle die Solution 24 Stunden lang in die Kälte. Die über dem ausgeschiedenen Salze befindliche Mutterlauge wird weiter verdunstet. Die Ausbeute an reinem krystallisirtem Strychnin beträgt von 10 Pfund Krähenaugen etwa 6 Drachmen.

Prüfung. Das Strychnin krystallisirt in weissen, vierseitigen zugespitzten Säulen, ist geruchlos und schmeckt unerträglich bitter. An der Luft erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur und bei gelinder Wärme keine Veränderung; stärker erhitzt, schmilzt es zu einer blassgelben Flüssigkeit, stösst weisse Dämpfe aus, bräunt sich, entzündet sich mit hellleuchtender Flamme und hinterlässt Kohle, die endlich vollständig verbrennen muss. Wasser nimmt nur Spuren davon (etwa $^1/_{6000}$) auf, erhält aber dadurch einen starken und anhaltend bittern Geschmack. Weingeist von 80% löst bei gewöhnlicher Temperatur nur $^1/_{120}$, im Kochen dagegen $^1/_{10}$ seines Gewichts auf; die Lösung reagirt schwach alkalisch. In Aether, sowie in ätzenden Alkalien ist es unlöslich. Chlorwasser löst das Strychnin nicht vollständig auf; setzt man dann Ammoniak hinzu, so entstehen starke weisse Flocken, die nach einigem Stehen rosenroth werden. Sehr charakteristisch für das Strychnin ist sein Verhalten zu conc. Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder Kaliumeisencyanid; löst man es nämlich in dieser Säure auf und setzt dann ein wenig chromsaures Kali oder noch besser Kaliumeisencyanid hinzu, so färbt sich die Probe tief violett. — Anhängendes Brucin erkennt man am sichersten durch verdünnte Salpetersäure, wenn dadurch eine rothe, beim Erwärmen ins Gelbe übergehende Färbung entsteht, die durch Zinnchlorür sich ins Purpurviolette verwandelt unter Bildung eines gleichfarbigen Niederschlags; während das reine Strychnin von der Salpetersäure in der Kälte keine Veränderung erleidet, in der Wärme grünlichgelb davon wird und Zinnchlorür in der Probe eine weissliche Trübung erzeugt. Kalk, Magnesia und andere mineralische Pulver bleiben beim Kochen mit Weingeist oder beim Glühen zurück.

Strychninum nitricum.

(Salpetersaures Strychnin.)

Formel: $\overset{+}{Sr} + NO_5 + HO$.

Bereitung. 1 Theil reines Strychnin reibe man mit 24 Theilen lauwarmem Wasser an und setze tropfenweise so lange reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht, welche zuvor noch mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt worden, hinzu, bis eine vollständige Auflösung entstanden ist. Man bedarf ohngefähr halb so viel Säure als das Strychnin am Gewichte beträgt. Durch vorsichtiges Abdampfen befördere man das Salz zur Krystallisation. Die Ausbeute kommt dem angewandten Strychnin gleich.

Vorgang. Das Strychnin sättigt die Salpetersäure vollkommen und bildet damit ein neutrales Salz.

1 M.-G. $C_{44}H_{22}N_2O_4 + 2\ HO$ und 1 M.-G. NO_5 bilden:

1 M.-G. $C_{44}H_{22}N_2O_4 + NO_5 + HO$ und 1 M.-G. HO.

4550 Theile Strychnin bedürfen daher nicht mehr als 2500 Th. wasserhaltige Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. (worin 23 Proc. wasserfreie). Ein Ueberschuss der Säure ist zu vermeiden, denn er wirkt, wenn die Flüssigkeit der Wärme ausgesetzt wird, zersetzend.

Prüfung. Das salpetersaure Strychnin bildet weisse, perlmutterglänzende, luftbeständige, geruchlose, im höchsten Grade bitter schmeckende Nadeln. In der Hitze blähet es sich auf, verpufft schwach und bildet eine kohlige Masse, welche vollständig verbrennen muss. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{50}$, im Kochen $^1/_2$, Weingeist von 8% bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_{60}$, im Kochen $^1/_2$ Th. des Salzes auf; die Lösungen reagiren neutral.

Das schwefelsaure Strychnin (Strychninum sulphuricum).

Formel: $\overset{+}{Sr} + SO_3 + 8\ HO$.

wird ebenso bereitet. 4550 Theile Strychnin erfordern 613 Th. Schwefelsäurehydrat oder 3678 Theile verdünnte Säure (worin $^1/_6$ Hydrat). Es stimmt in den meisten Eigenschaften mit dem vorigen Salze überein, löst sich aber in 42 Theilen kaltem und

gleichen Theilen kochendem Wasser, in 82 Theilen kaltem und gleichen Theilen kochendem Weingeist von 80%.

Sulphur jodatum.

(Jodetum sulphuris. Jodschwefel.)

Formel: S_2J.

Bereitung. 1 Theil gewaschene Schwefelblumen reibe man mit 4 Theilen Jod zusammen, schütte das Gemenge in einen Glaskolben, erwärme im Sandbade so lange, bis dasselbe in vollständigen Fluss gekommen ist und stelle dann den Kolben in die Kälte. Die fest gewordene Masse, welche durch Rütteln des Glases sich leicht ablöst, bewahre man in einem mit Glasstöpsel verschlossenen Glase auf.

Vorgang. Schwefel und Jod vereinigen sich durch gelindes Erwärmen leicht mit einander zu einer flüssigen Masse. Nimmt man auf 2 M.-G. Schwefel 1 M.-G. Jod, so bedarf man von erstern 400 Theile, und von letzterm 1586 Theile. Schon während des Zusammenschmelzens entweicht ein wenig Jod, und aus diesem Grunde muss die Quantität desselben etwas vermehrt werden.

Prüfung. Der Jodschwefel ist eine dunkelgraue, strahlige, metallisch glänzende Masse, deren Bestandtheile nur locker mit einander vereinigt sind. In gelinder Hitze schmilzt er, entwickelt violette Dämpfe von Jod, und zuletzt sublimirt nebst dem Reste des Jods auch der Schwefel.

Sulphur praecipitatum.

(Lac sulphuris. Niedergeschlagener Schwefel, Schwefelmilch.)

Formel: $S + xHS$.

Bereitung. 3 Theile Kalkhydrat und 5 Theile gepulverten Schwefel bringe man mit 20 Th. Wasser in einem gusseisernen Kessel, welcher nur zu $^2/_3$ davon angefüllt wird, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel zum Kochen, setze, wenn die Flüssigkeit eine dunkelgelbe Farbe angenommen hat, das Kochen noch $^1/_4$ Stunde lang fort und filtrire. Den von der Lauge möglichst befreiten Brei erhitze man

abermals unter beständigem Umrühren mit 20 Theilen Wasser und filtrire zu dem Vorigen. Nach vollständigem Erkalten verdünne man die klare Lauge in einem irdenen oder hölzernen Gefässe, welches wenigstens 130—150 Theile Wasser fassen kann, noch mit 40—60 Th. Wasser, und füge unter Umrühren nach und nach so lange arsenfreie Salzsäure von 1,130 spec. Gew., die zuvor mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt ist, hinzu, bis kein Brausen mehr entsteht und eine entschieden saure Reaction eingetreten ist. 7—8 Theile Säure von der angegebenen Stärke werden dazu erforderlich seyn. Wegen des in grosser Menge sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases muss die Operation im Freien und mit der Vorsicht, das Einathmen des Gases soviel als möglich zu vermeiden, ausgeführt werden. Nachdem sich der Niederschlag gesetzt hat, giesse man die überstehende Flüssigkeit ab, gebe frisches Wasser hinzu, lasse wiederum absetzen, giesse ab und repetire diese Behandlung, zuletzt jedenfalls mit destillirtem Wasser, so oft als das Waschwasser noch eine saure Reaction besitzt und auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak eine Trübung erleidet. Zeigt es sich frei hievon, so sammle man den Niederschlag in einem Spitzbeutel, presse ihn aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Er wird etwas über $3^1/_2$ Theile wiegen.

Vorgang. Wenn Kalk, überschüssiger Schwefel und Wasser zusammen erhitzt werden, so vereinigen sich die erstern beiden zu einer in Wasser leicht löslichen Verbindung, dem höchsten Schwefelcalcium $= CaS_5$. Um dieses zu bilden, muss der Kalk seinen Sauerstoff verlieren; denken wir uns 2 M.-G. Kalk, so erhalten wir 2 M.-G. Sauerstoff, welche an 2 M.-G. Schwefel treten, und 1 M.-G. unterschweflige Säure erzeugen. Letztere bindet 1 M.-G. Kalk, und die beiden M.-G. Calcium nehmen 10 M.-G. Schwefel auf. Mithin müssen zur Erklärung des Processes 3 M.-G. Kalk und 12 M.-G. Schwefel gedacht werden.

3 M.-G. CaO und 12 M.-G. S bilden:

2 M.-G. CaS_5 und 1 M.-G. $CaO + S_2O_2$.

1388 Theile Kalkhydrat ($CaO + HO$) erfordern also 2400 Th. Schwefel, oder $2^9/_{10}$ Th. des erstern 5 Th. Schwefel. In dem oben vorgeschriebenen Verhältniss, 3 Th. und 5 Th., befindet sich aber demungeachtet ein Ueberschuss von Schwefel, weil der Kalk niemals vollkommen rein ist. Die Haupteinwirkung findet beim Beginn des Kochens statt und ist von einem Brausen und Stei-

gen der Flüssigkeit begleitet, daher darf der Kessel nur zu $^2/_3$ angefüllt seyn. Das Gusseisen wird sehr wenig dabei angegriffen und hat auf das Präparat selbst keinen nachtheiligen Einfluss. Die dunkelgelbe Solution hinterlässt beim Filtriren einen gelblichweissen Satz, welcher aus Schwefel, Magnesia (aus dem Kalk), schwefelsaurem Kalk (entstanden durch höhere Oxydation eines Theils des neben dem Schwefelcalcium in der Auflösung befindlichen unterschwefligsauren Kalks, sowie eines Theils Schwefelcalciums selbst), kohlensaurem Kalk (gleichzeitig entstanden mit dem schwefelsauren Kalk aus dem Schwefelcalcium durch die Einwirkung der Luft), Eisen, auch wohl Kieselerde und andern etwaigen Verunreinigungen des Aetzkalks besteht. Kommt zu dem Filtrate Salzsäure, so findet zunächst folgende Zersetzung statt:

2 M.-G. CaS_5 und 2 M.-G. HCl bilden:

2 M.-G. $CaCl$, 2 M.-G. HS und 8 M.-G. S.

Das höchste Schwefelcalcium nimmt also das Chlor der Salzsäure auf und giebt dafür den Schwefel ab; von letzterm entweicht $^1/_5$ mit dem Wasserstoff der Salzsäure als Schwefelwasserstoff, die übrigen $^4/_5$ fallen aber, verbunden mit ein wenig Schwefelwasserstoff, nieder und bilden die sogenannte Schwefelmilch. Die Schwefelcalcium-Lauge muss desshalb vor der Präcipitation vollständig erkaltet seyn, weil sonst der Niederschlag nicht in lockern Flocken, sondern in compacten Massen niederfällt, und in diesem Zustande mit dem gewöhnlichen Schwefel übereinkommt. Die Arbeit wäre also ganz vergeblich. Es versteht sich, dass die Salzsäure keine oder nur Spuren von Schwefelsäure enthalten darf, widrigenfalls sich zugleich Gyps mit ausscheiden würde. Arsenhaltige Salzsäure macht den Niederschlag, wie beim Goldschwefel, arsenhaltig. — Bald nach der Zersetzung durch die Salzsäure fängt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit an, sich weiss zu trüben, ganz so, wie es bei der Bereitung des Goldschwefels durch Kochen von Kalk, Schwefelantimon, Schwefel und Wasser der Fall ist, und aus demselben Grunde. Die im Uebermaass zugesetzte Salzsäure wirkt nämlich, nachdem das Schwefelcalcium zersetzt ist, auch auf den unterschwefligsauren Kalk, verbindet sich mit dem Kalk und macht die unterschweflige Säure frei, welche aber in demselben Momente in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Trifft nun die soeben entstandene schweflige Säure mit Schwefelwasserstoff, von dem sich immer noch eine Portion in der Flüssigkeit aufgelöst befindet, zusammen,

so zersetzt sie sich damit in Schwefel und Wasser. Wir haben also auch hier eine doppelte Ursache des bald nach der Präcipitation durch die Salzsäure eintretenden Trübwerdens der überstehenden Flüssigkeit, nämlich: die freiwillige Zersetzung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure, und die der letztern auf Kosten des Schwefelwasserstoffs in Schwefel und Wasser. Die Einwirkung der Salzsäure auf den unterschwefligsauren Kalk erfolgt jedoch, bei der grossen Verdünnung der Flüssigkeit, nur langsam, so zwar, dass der grössere Theil desselben noch als solcher mit dem Waschwasser entfernt wird. Daher beträgt auch das Plus, welches das Präparat durch diese Zersetzung an Schwefel erhält, im Ganzen nicht viel, und der Geruch nach Schwefelwasserstoff, der beim Auftreten einer hinreichenden Menge schwefliger Säure augenblicklich verschwinden müsste, verliert sich erst durch wiederholtes Waschen des Niederschlags.

Prüfung. Der Schwefelniederschlag ist ein zartes gelblichweisses, mitunter etwas in's Graue spielendes, geruch- und geschmackloses Pulver. An der Luft verändert er sich nicht*); in gelinder Hitze schmilzt er, entwickelt ein wenig Schwefelwasserstoff, und kommt nun in allen Beziehungen mit dem gewöhnlichen Schwefel überein, verflüchtigt sich also auch in höherer Temperatur vollständig. Wasser und verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung darauf, rauchende Salpetersäure, sowie Königswasser verwandeln ihn in Schwefelsäure. Aetzkalilauge löst ihn in der Wärme unter Bildung derselben Produkte, die beim Kochen von Kalk und Schwefel entstehen, auf. In Schwefelkohlenstoff löst er sich hingegen mit Beibehaltung aller seiner Eigenschaften auf, und krystallisirt beim Verdunsten dieser Lösung als gewöhnlicher Schwefel heraus. Wasser, welches mit dem Präparate geschüttelt worden, darf keine saure Reaction zeigen, überhaupt nichts aufgenommen haben; Schwefelsäure würde sich durch salpetersauren Baryt, Salzsäure durch salpetersaures Silber, ein auflösliches Kalksalz durch oxalsaures Ammoniak zu erkennen geben. Bleibt beim Verflüchtigen der Schwefelmilch ein Rückstand, so sind erdige Theile vorhanden. Um ihre Natur näher zu ermitteln, behandle man den Rückstand, nachdem er anhaltend an der Luft geglüht

*) Während des Trocknens, also bei Gegenwart von Wasser, wurde schon mehrere Male eine Oxydation, in Folge derer das Präparat eine saure Reaction annahm, bemerkt.

worden, um die etwaigen Schwefelverbindungen vollständig zu oxydiren, mit Salzsäure; entsteht dabei ein Brausen, so ist kohlensaurer Kalk zugegen. Giebt die salzsaure Auflösung mit Ammoniak einen weissen, in Aetzkalilauge löslichen Niederschlag, so deutet diess auf Thonerde; ein bräunlicher Niederschlag durch Ammoniak beweist die Gegenwart von Eisen. Die salzsaure, mit Ammoniak übersättigte und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit lässt auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak den Kalk, und nachdem dieser vollständig abgeschieden worden, auf Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak die Magnesia fallen. Bleibt beim Behandeln des anhaltend geglühten Rückstandes mit Salzsäure etwas ungelöst zurück, welches aber von viel Wasser aufgenommen wird, so kann es Gyps seyn, dessen Bestandtheile sich dann durch die geeigneten Reagentien (oxalsaures Ammoniak und salpetersauren Baryt) leicht zu erkennen geben. Behält man aber auch jetzt noch einen Rückstand, der nur durch Aetzkalilauge verschwindet, so ist Kieselerde zugegen. Arsen entdeckt man am besten durch Verpuffen des Präparats mit seinem vierfachen Gewichte Salpeter, wodurch schwefelsaures und arsensaures Kali entstehen, Uebersättigen der verpufften Masse mit Schwefelsäure, Kochen der Solution, bis alle salpetrige Säure entwichen ist, Behandeln mit schwefliger Säure, um die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren, abermaliges Kochen zur Verflüchtigung der überschüssig angewandten schwefligen Säure und Hineinleiten von Schwefelwasserstoff an dem gelben Niederschlage (s. auch Kalium oxyd. tart. stib.). Dem Präparate absichtlich beigemengte organische Pulver (Mehl u. s. w.) geben sich beim Erhitzen durch die brenzlichen Produkte und den kohligen Rückstand zu erkennen. Mehl oder Stärkmehl erweisen sich ausserdem noch besonders durch die Blaufärbung der Schwefelmilch mittelst Jodtinktur.

Theobrominum.

(Theobromin.)

Formel: $C_{14}H_8N_4O_4$.

Bereitung. Eine beliebige Menge fein präparirte Cacaobohnen (Cacao praeparata) koche man im gröblich gepulverten Zustande mit dem vierfachen Gewichte Wasser in

einem kupfernen Kessel, unter öfterm Umrühren und zuweiligem Ersetzen des verdunsteten Wassers, 2 Stunden lang, und überlasse hierauf das Ganze an einem kühlen Orte einer 24stündigen Ruhe. Das nach dieser Zeit auf der Oberfläche erstarrte Oel entferne man so gut als möglich, den Kessel erwärme man so weit, bis sein Inhalt beinahe die Siedhitze erreicht hat, kolire durch ein Seihetuch von dichter Leinwand und presse aus. Den Pressrückstand behandle man auf dieselbe Weise noch zweimal, jedesmal mit dem dreifachen Gewichte (der in Arbeit genommenen Cacao) Wasser. Zu den vereinigten trüben Flüssigkeiten setze man so lange eine Auflösung von Bleizucker, als noch ein Niederschlag erfolgt, trenne diesen durch Absetzenlassen und Filtriren, schlage das noch aufgelöste Blei durch Schwefelwasserstoff nieder, filtrire abermals und dampfe das Filtrat ein. Wenn die Flüssigkeit die Consistenz eines Sirups hat, setze man ihr ohngefähr $^1/_{12}$ vom Gewicht der in Arbeit genommenen Cacao Kohlenpulver hinzu, und dampfe alles in gelinder Wärme zur Trockne ab. Die trockne Masse reibe man fein, schütte das Pulver in einen gläsernen Kolben, digerire es mit seinem achtfachen Gewichte Weingeist von 80% einige Stunden lang im Sandbade, filtrire heiss und wiederhole die Behandlung des Pulvers mit Weingeist noch zweimal oder so oft, als derselbe sich noch merklich färbt und einen bittern Geschmack annimmt. Das Theobromin fällt beim Erkalten der geistigen Tincturen (namentlich der ersten) zum Theil nieder, zum Theil bleibt es aufgelöst. Um den letztern Antheil zu bekommen, ziehe man den Weingeist in einer Retorte bis auf ein geringes Volumen ab, giesse die rückständige Flüssigkeit noch heiss aus der Retorte und lasse sie erkalten. Sämmtliches Theobromin sammle man auf einem Filter, wasche es mit etwas kaltem Wasser ab und trockne es. Es besitzt jetzt noch einen Stich in's Röthliche; um es ganz weiss zu erhalten, löse man es in kochendem Weingeist auf, digerire die Solution mit frisch geglühter Kohle, filtrire nach erfolgter Entfärbung noch heiss und verfahre wie zuvor. Kürzer erreicht man diesen Zweck, wenn man das schwach röthlich gefärbte Theobromin in einem Setzkolben vorsichtig sublimirt, wobei ein wenig kohlige Substanz zurückbleibt. Die Ausbeute ist sehr gering und beträgt von 1 Pfunde präparirter Cacao kaum 1 Drachme.

Die als Nebenprodukt gewonnene Cacaobutter schmelze man zur vollständigen Entfernung der anhängenden Cacaotheile und

des Wassers und kolire das klare Oel durch Leinwand. Man erhält auf diese Weise von 1 Pfund präparirter Cacao beinahe $\frac{1}{3}$ Pfund Fett.

Vorgang. Das Theobromin befindet sich in den Cacaobohnen im freien Zustande und ist die Ursache des bittern Geschmacks derselben. Man kann sich zu seiner Darstellung zwar auch der rohen, entschälten und gestossenen Bohnen bedienen; allein weit besser eignet sich dazu die zuvor *feinpräparirte* Substanz, weil diese vom Wasser leichter durchdrungen wird, und der Vortheil ist in so fern ein doppelter, als zu gleicher Zeit auch das Fett der Bohnen sich vollständiger abscheidet. Wegen der Schwerlöslichkeit des Theobromins in Wasser (Weingeist und Aether) muss die Cacao wenigstens dreimal nach einander ausgekocht werden; so erschöpft entwickelt sie demungeachtet beim Kauen immer noch einen schwach bitterlichen Geschmack. Durch das Wasser wird auch eine ziemliche Portion farbiger Extraktivstoff aufgenommen; um denselben grösstentheils zu entfernen, wird der Bleizucker angewandt, dessen Base mit jener Materie einen schmutzig grauen Niederschlag bildet. Die dadurch in Freiheit gesetzte Essigsäure des Bleizuckers hält aber einen kleinen Theil des Niederschlags in Auflösung, und um dessen Bleigehalt zu beseitigen, ist die Behandlung des Filtrats mit Schwefelwasserstoff vorgeschrieben. Ohne diese Vorsicht würde später essigsaures Blei in den Weingeist übergeführt werden. Durch Abdampfen entweicht, neben Wasser, der überschüssig zugesetzte Schwefelwasserstoff und die Essigsäure. Zur leichten und vollständigen Austrocknung des Extrakts behufs der Behandlung mit Weingeist dient der Zusatz des Kohlenpulvers. Da, wie schon oben erwähnt, das Theobromin auch in Weingeist schwer löslich ist, bedarf es einer mehrmaligen Behandlung der kohligen Masse, um das Theobromin vollständig auszuziehen. Hierbei löst sich aber wiederum etwas farbiger Extraktivstoff auf, welcher nur schwierig durch eine anhaltende Digestion mit frisch geglüheter Kohle, rascher dagegen durch Sublimation zu beseitigen ist.

Prüfung. Das reine Theobromin ist ein weisses, in nicht ganz gereinigtem Zustande schwach in's Röthlichbraune spielendes, krystallinisches (aus feinen glänzenden Nadeln bestehendes) Pulver, geruchlos, von bitterm, entfernt an Cacao erinnerndem Geschmacke. Es sublimirt bei 290—295° und geräth dabei zugleich ins Schmelzen; ein kohliger Rückstand hinterbleibt nur

dann, wenn es nicht ganz rein war. Von Wasser, Weingeist und Aether wird es schwer aufgenommen; Wasser löst davon bei gewöhnlicher Temperatur nur $^1/_{1600}$, im Kochen $^1/_{85}$, kalter Weingeist von 80 Proc. $^1/_{1460}$, kochender $^1/_{47}$, kalter Aether $^1/_{17000}$, kochender $^1/_{600}$; sämmtliche Lösungen lassen das Lackmus- und Curcumapapier unverändert, dagegen löst es sich in ätzendem Ammoniak, Kali, sowie in Essigsäure, besonders beim Erwärmen, leicht auf.

Uranium oxydatum.

(Uranoxyd).

Formel: $U_2O_3 + HO + x\,(2\,NH_4O + 3\,CO_2)$.

Bereitung. Aus dem Uranpecherze. Eine beliebige Menge gepulvertes Uranpecherz übergiesse man in einem gläsernen Kolben mit seinem dreifachen Gewichte Königswasser, welches aus 2 Theilen roher Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht und 1 Theil roher Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. gemischt ist, digerire, je nach der in Arbeit genommenen Quantität, eine bis mehrere Stunden lang im Sandbade, stelle hierauf den Kolben 1 Tag lang in die Kälte, filtrire und wasche den Rückstand so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr gefärbt erscheint. Sämmtliche Filtrate dampfe man in einer porcellanenen Schale so weit ab, dass die rückständige Flüssigkeit dem Gewichte des Uranpecherzes ohngefähr gleich kommt, verdünne sie mit ihrer zwölffachen Menge Wasser, filtrire wiederum, und leite in diese saure Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoffgas, bis dadurch keine Trübung mehr entsteht. Den schwarzen Niederschlag lasse man absetzen, die überstehende Flüssigkeit trenne man durch Filtriren, verdunste sie anfangs für sich, dann unter Zusatz von etwas Salpetersäure, so weit, bis ihre (grünliche) Farbe wieder in reines Gelb übergegangen ist, verdünne sie mit viel Wasser und präcipitire mit überschüssigem Aetzammoniak. Den dadurch erzeugten Niederschlag lasse man in einer verschlossenen Flasche absetzen, wasche ihn durch Dekantiren, unter möglichster Abhaltung der Luft, aus, koche den Brei, nach Zusatz von halb so viel kohlensaurem Ammoniak als das Uranpecherz wog, in einem verschlossenen Kolben $^1/_2$ bis 1 Stunde lang,

filtrire noch heiss und behandle den Rückstand nochmals mit der Hälfte des zuerst angewandten Ammoniakcarbonats auf dieselbe Weise. Die vereinigten gelben alkalischen Lösungen fälle man nöthigenfalls mit Schwefelammonium aus, filtrire, verdunste das Filtrat zur Trockne, reibe den Rückstand fein, erhitze ihn noch eine Zeit lang in einer Temperatur von beiläufig 150° C. und bewahre ihn in diesem Zustande auf. Die Ausbeute beträgt von 5 Theilen Erz 2 Theile.

Vorgang. Das Uranpecherz ist im Wesentlichen eine dem Magneteisenstein ($FeO + Fe_2O_3$) analog zusammengesetzte Verbindung von Uranoxydul und Uranoxyd $= UO + U_2O_3$, enthält aber stets noch eine Menge anderer Körper als Verunreinigung; in dem von mir untersuchten sächsischen Erze fanden sich, ausser dem Uran, noch: Kupfer, Eisen, Blei, Zinn, Silber, Arsen, Wismuth, Zink, Thonerde, Kalk, Magnesia und Kieselerde. In Königswasser löst es sich sehr rasch auf und hinterlässt dabei ein schmutzig weisses Pulver, welches beinahe $^1/_4$ vom Gewichte des Erzes beträgt und eine Verbindung von Kieselerde mit Kalk, Thon, Magnesia und Eisenoxyd ist, ausserdem aber noch etwas Chlorblei und Spuren von Chlorsilber enthält. In der gelbgrünen Auflösung befinden sich das Kupfer, Zinn, Arsen, Wismuth, Zink, nebst dem grössten Theile des Bleies, Eisens, Kalks, der Thonerde und Magnesia als Chloride. Schwefelwasserstoff schlägt aus dieser, durch vorherige Abdampfung von einer grossen Menge freier Säure befreieten, und mit Wasser verdünnten Lösung (wobei sich wiederum Chlorblei abscheidet, was durch Filtriren getrennt wird) das Kupfer, Zinn, Arsen, Wismuth und Blei nieder, und verwandelt das Uran- und Eisenchlorid in Chlorüre, wesshalb auch freier Schwefel mitpräcipitirt wird, denn
1 M.-G. U_2Cl_3 (oder 1 M.-G. Fe_2Cl_3) und 1 M.-G. HS bilden:
2 M.-G. UCl (oder 2 M.-G. $FeCl$), 1 M.-G. HCl und 1 M.-G. S.

Die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit sieht daher jetzt grün aus; durch Verdunsten für sich wird der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt, und durch nachherigen Zusatz von Salpetersäure gehen die Chlorüre wieder in Chloride über. Ammoniak fällt nun das Eisen, Uran und Aluminium als Oxydhydrate vollständig, während Zink, Kalk und Magnesia aufgelöst bleiben. Das Auswaschen des Niederschlags unter möglichster Abhaltung der (Kohlensäure der) Luft geschieht, damit von den aufgelöst gebliebenen Basen nichts mit niederfällt. Kohlensaures Ammoniak

zieht aus dem Niederschlage das Uranoxyd, und lässt das Eisenoxyd und die Thonerde zurück; um das Uranoxyd möglichst vollständig zu bekommen, muss die Behandlung mit kohlensaurer Ammoniaklösung wenigstens noch einmal wiederholt werden. Die ammoniakalischen Auflösungen des Uranoxyds sind hellgelb gefärbt und setzen, besonders die erste, bei einem gewissen Concentrationsgrade in der Kälte schöne, durchsichtige, schwefelgelbe, schiefrhombische Prismen ab; diese sind ein Doppelsalz aus kohlensaurem Ammoniak und kohlensaurem Uranoxyd und haben die Formel: $2\,(NH_4O + CO_2) + (U_2O_3 + CO_2) + HO = 2\,NH_4O + 3\,CO_2 + (U_2O_3 + HO)$. Das Uran ist darin sehr innig gebunden, denn eine Auflösung derselben erleidet durch Schwefelammonium anfangs gar keine Veränderung, und färbt sich nur langsam braun, während ein etwaiger Rückhalt von Kupfer (welches von Schwefelwasserstoff anfangs vielleicht nicht ganz vollständig entfernt war), von jenem Reagens aus dieser Flüssigkeit sogleich schwarz niedergeschlagen wird. — Durch Verdunsten der Lösungen in ganz gelinder Wärme bleibt ein blassgelber Rückstand, der noch eine bedeutende Menge kohlensaures Ammoniak nebst Wasser enthält; durch längeres Erhitzen in einer etwas höhern Temperatur aber bedeutend dunkler wird und $^1/_4$ seines Gewichts verliert. Gänzlich lässt sich das kohlensaure Ammoniak und Wasser nicht austreiben, ohne das Uranoxyd selbst zu zersetzen, denn versucht man diess in noch stärkerer Hitze, so entweicht zwar das Wasser, die Kohlensäure und das Ammoniak, letzteres aber nicht als solches, sondern als Wasser, dessen Sauerstoff dem Uranoxyde entzogen worden ist, und als Stickgas, und der nunmehrige Rückstand ist grünes Uranoxyduloxyd.

9 M.-G. U_2O_3 und 1 M.-G. NH_3 bilden:

6 M.-G. $UO + U_2O_3$, 3 M.-G. HO und 1 M.-G. N.

Das Uranoxyd erhält man also auf diese Weise immer verunreinigt mit einer geringen Menge kohlensaurem Ammoniak, auch einer Spur Eisenoxyd, welches sich mit in dem kohlensauren Ammoniak aufgelöst hatte, was beides jedoch seiner Brauchbarkeit zu technischen Zwecken und zur Darstellung von Uranoxydsalzen nicht schadet.

Prüfung. Das auf die angegebene Art bereitete Uranoxydhydrat ist ein gesättigt gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver. An der Luft erleidet es keine Veränderung, durch Glühen

wird es zersetzt und nimmt eine grüne Farbe an (s. oben). In Säuren löst es sich unter schwacher Entwicklung von Kohlensäure leicht auf. Aetzende Alkalien wirken nicht auflösend, Aetzkali entwickelt aber daraus Ammoniak; dagegen löst es sich in kohlensauren Alkalien vollständig auf und zwar am leichtesten, wenn es frisch niedergeschlagen ist. Eine Verunreinigung mit Eisenoxyd wird in der salzsauren Lösung durch Schwefelcyankalium an der entstehenden rothen Färbung erkannt. Schwefelwasserstoff darf in der salzsauren Lösung nichts als eine milchige Trübung (von ausgeschiedenem Schwefel) hervorbringen. Aus vorstehendem Verhalten lässt sich die Reinheit des Präparats leicht beurtheilen. Schwefelwasserstoff würde nämlich Blei, Kupfer, Zinn, Arsen, Wismuth fällen, kohlensaures Kali durch Uebersättigen der salzsauren Lösung die Thonerde, Magnesia, den Kalk, das Eisenoxyd und Zinkoxyd zurücklassen, und Kieselerde von der Salzsäure gar nicht gelöst werden.

Ureum purum.

(Reiner Harnstoff.)

Formel: $C_2 H_4 N_2 O_2$.

Bereitung. 8 Theile gelbes Blutlaugensalz reibe man zu einem feinen Pulver, trockne dasselbe in einem eisernen Gefässe über mässigem Kohlenfeuer vollkommen aus, vermenge es innig mit 3 Theilen reinem kohlensaurem Kali und trage das Gemenge löffelweise in einen schwachrothglühenden hessischen Schmelztiegel oder gusseisernen Hafen. Wenn die Masse vollkommen flüssig geworden ist und ein eingetauchter eiserner Spatel sich mit einer klaren Flüssigkeit überzieht, die beim Erkalten zu einer schneeweissen, nicht mehr gelben, Masse erstarrt, entferne man die meisten Kohlen oder ziehe das Schmelzgefäss aus den Kohlen hervor, setze 14 Theile Mennige in kleinen Portionen hinzu, wobei man von Zeit zu Zeit umrührt, lasse, nachdem das Feuer wieder verstärkt worden, noch einige Minuten lang glühen, und giesse auf ein eisernes Blech aus. Den erkalteten Tiegel übergiesse man zur Gewinnung des darin hängen gebliebenen Salzes in einem möglichst schmalen hohen Gefässe mit so viel kaltem Wasser, dass er ganz davon bedeckt wird, verwende

die dadurch erhaltene Lauge zum Auflösen der ausgegossenen Salzmasse, filtrire und wasche mit Wasser vollständig aus, wobei man aber die Waschwässer besonders auffängt. In letztern löse man (ebenfalls in der Kälte) 8 Theile trocknes schwefelsaures Ammoniak auf, füge diese Lösung der ersten concentrirten Lauge hinzu, und hierauf zu den vereinigten Flüssigkeiten so lange eine Auflösung von Eisenvitriol, als dadurch eine Trübung entsteht. Letztere filtrire man ab, die klare Flüssigkeit präcipitire man mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss, filtrire abermals, verdunste das Filtrat in gelinder Wärme (d. h. entweder im Wasserbade oder doch jedenfalls bei einer den Kochpunkt der Flüssigkeit nicht erreichenden Temperatur) auf etwa 10 Theile, stelle einen Tag lang in die Kälte, giesse die über den abgeschiedenen Krystallen befindliche Lauge ab, verdunste sie (gleichfalls in gelinder Wärme) zur Trockne, reibe den salzigen Rückstand fein und digerire ihn warm in einem Kolben einige Stunden lang mit seinem vierfachen Gewichte Weingeist von 90 Proc. Die geistige Solution trenne man von dem nicht Gelösten, wasche letzteres noch mit Weingeist von derselben Stärke aus und befördere die geistigen Flüssigkeiten (zur Wiedergewinnung des Weingeistes in einer Retorte) zur Krystallisation. Die Krystalle trockne man auf Druckpapier und bewahre sie in einem verschlossenen Gefässe auf. Ihr Gewicht wird 5—6 Theile betragen.

Vorgang. Wie in dem Artikel „Kalium cyanatum fusum" auseinander gesetzt worden ist, entsteht durch Schmelzen von wasserfreiem Kaliumeisencyanür und kohlensaurem Kali, unter Abscheidung von metallischem Eisen, ein Gemisch von Cyankalium und cyansaurem Kali und zwar in dem der Formel $7\,KCy + 3\,(KO + CyO)$ entsprechendem Verhältniss. Kommt zu der schmelzenden Salzmasse ein leicht reducirbares Metalloxyd (wozu sich die Mennige $= Pb_3O_4$ am besten eignet), so verwandelt sich das Cyankalium durch Aufnahme von Sauerstoff gleichfalls in cyansaures Kali, und das seines Sauerstoffs beraubte Metall fällt zu Boden.

21 M.-G. KCy und $10^1/_2$ M.-G. Pb_3O_4 bilden:

21 M.-G. $KO + CyO$ und $31^1/_2$ M.-G. Pb.

21 M.-G. KCy (und 9 M.-G. $KO + CyO$) entstehen aber aus 10 M.-G. Kaliumeisencyanür, 26425 Theile des letztern Salzes im krystallisirten Zustande erfordern daher 44961 Theile

Mennige oder 8 Theile: nahezu 14 Theile. Die vorgeschriebene Menge Mennige darf nicht überschritten werden, weil sonst auch der Kohlenstoff oxydirt und eine Portion cyansauren Kalis in kohlensaures Kali verwandelt wird.

1 M.-G. $KO + C_2NO$ und 3 M.-G. O bilden:
1 M.-G. $KO + CO_2$, 1 M.-G. CO_2 und 1 M.-G. N.

Beim Eintragen der Mennige in die flüssige Salzmasse entsteht ein ziemlich starkes Aufwallen, wesshalb sie nur theelöffelweise hinzukommen darf. Aus der erkalteten Salzmasse löst Wasser das cyansaure Kali auf und lässt metallisches Eisen und Blei zurück; das dazu zu verwendende Wasser muss ganz kalt seyn, weil durch warmes das cyansaure Kali (unter Mitwirkung des Wassers) in doppeltkohlensaures Kali und Ammoniak zerfällt:

1 M.-G. $KO + C_2NO$ und 3 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $KO + 2\ CO_2$ und 1 M.-G. NH_3.

Kommt zu dem cyansauren Kali eine Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak, so bilden sich schwefelsaures Kali und cyansaures Ammoniak:

1 M.-G. $KO + C_2NO$ und 1 M.-G. $NH_4O + SO_3$ bilden:
1 M.-G. $KO + SO_3$ und 1 M.-G. $NH_4O + C_2NO$.

Gehen wir hier wieder von 10 M.-G. krystallisirtem Kaliumeisencyanür (welche 30 M.-G. cyansaures Kali liefern) aus, so bedürfen 26425 Theile desselben 30 M.-G. oder 24750 in der Wärme getrocknetes (vom Krystallwasser freies) schwefelsaures Ammoniumoxyd, oder beinahe ihr gleiches Gewicht. Ein Ueberschuss des letztern Salzes hat keinen Nachtheil. Das cyansaure Ammoniumoxyd verwandelt sich schon durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit in Harnstoff, ohne etwas von seinen Elementen zu verlieren oder etwas anderes aufzunehmen, denn

$$NH_4O + C_2NO = C_2H_4N_2O_2.$$

Das meiste schwefelsaure Kali wird durch Krystallisation und der Rest durch Ausziehen der zur Trockne abgedampften Salzlauge mit starkem Weingeist, worin dasselbe unlöslich, der Harnstoff aber leicht löslich ist, abgeschieden; endlich der Harnstoff durch Krystallisation gewonnen.

Das Abdampfen der Salzlaugen muss desshalb in gelinder Wärme, unter ihrem Kochpunkte geschehen, weil der Harnstoff in einigermaassen concentrirter wässriger Lösung die Eigenschaft besitzt, sich beim Kochen unter Mitwirkung

der Elemente des Wassers in kohlensaures Ammoniak zu verwandeln:

1 M.-G. $C_2H_4N_2O_2$ und 2 M.-G. HO bilden:

2 M.-G. $NH_3 + CO_2$,

— ein Umstand, den man bisher ganz unbeachtet gelassen hat, der aber ein Hauptgrund des grossen Ausfalles zwischen der berechneten und der wirklich erhaltenen Ausbeute ist. Der Berechnung zufolge sollen 1 M.-G. oder 2642 Theile krystallisirtes Kaliumeisencyanür 3 M.-G. oder 2250 Theile Harnstoff, oder 8 Theile des erstern: $6^4/_5$ Theile liefern; man erhält aber bei sorgfältigster Beobachtung jener Vorsichtsmaassregel dennoch kaum 6 Theile, weil es, abgesehen von unvermeidlichen Verlusten, auch noch andere Fehlerquellen giebt, wodurch eine gewisse Portion Harnstoff verloren geht, und die wir nun besprechen wollen.

1) Ist das zur Schmelzung bestimmte Gemenge von Kaliumeisencyanür und kohlensaurem Kali nicht scharf ausgetrocknet, so wirkt die Feuchtigkeit zersetzend auf das bereits entstandene cyansaure Kali und Cyankalium, ersteres auf die oben angegebene Weise in Kali, Kohlensäure und Ammoniak umwandelnd. Auch das Cyankalium giebt diese Produkte, aber die Kohlensäure erst secundär, denn ursprünglich entsteht Ammoniak und ameisensaures Kali:

1 M.-G. $K + C_2N$ und 4 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. $KO + C_2HO_3$ und 1 M.-G. NH_3.

Natürlich kann die Ameisensäure in der Glühhitze nicht existiren, und statt ihrer tritt Kohlensäure an das Kali. Durch dieses frei vorhandene kohlensaure Kali entwickelt sich dann aus dem später hinzukommenden schwefelsauren Ammoniak kohlensaures Ammoniak.

2) Wird die Mennige vor der vollständigen gegenseitigen Wechselwirkung zwischen dem Kaliumeisencyanür und dem kohlensauren Kali eingetragen, so bleiben letztere beiden Salze der Masse als solche beigemischt, gehen mithin ebenfalls für den Harnstoff verloren.

3) Fehlt es an der nöthigen Quantität Mennige, so entgeht ein Theil Cyankalium der Oxydation, und dieses giebt nun zur Bildung verschiedener Produkte Anlass. a) Eine Portion davon setzt sich mit dem seines Cyans beraubten und mehr oder weniger wieder oxydirtem Eisen um in Kali und Eisencyanür oder Eisencyanid. Diese beiden neu gebildeten Cyaneisen treten dann

an eine andere Portion Cyankalium und geben Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid:

3 M.-G. KCy und 1 M.-G. FeO bilden:

1 M.-G. KO und 1 M.-G. 2 KCy + FeCy (Kaliumeisencyanür).

Oder 6 M.-G. KCy und 1 M.-G. Fe_2O_3 bilden:

3 M.-G. KO u. 1 M.-G. 3 KCy + Fe_2Cy_3 (Kaliumeisencyanid).

Kommt das schwefelsaure Ammoniumoxyd hinzu, so tritt dessen Schwefelsäure und Sauerstoff an das Kalium der Doppelcyanüre und bildet schwefelsaures Kali, während die Stelle des Kaliums in den Doppelcyanüren das Ammonium einnimmt.

b) Was von dem Cyankalium der Einwirkung auf das Eisen entgangen ist, verwandelt sich beim Zusammentritt mit dem schwefelsauren Ammoniak in Cyanammonium, welches an dem auftretenden Blausäuregeruche leicht wahrgenommen werden kann.

4) Bei Ueberschuss an Mennige oder, was dasselbe ist, an Sauerstoff, zerfällt, wie gleichfalls oben gezeigt wurde, das cyansaure Kali in kohlensaures Kali, Kohlensäure und Stickstoff, welche letztere beiden entweichen.

Von den hier berührten, die Ausbeute des Harnstoffs beeinträchtigenden Produkten befinden sich in der bis zur Behandlung mit Alkohol vorbereiteten Salzmasse nur noch die Ammoniumeisencyanüre, und geben sich schon durch eine gelbe Färbung der Flüssigkeit zu erkennen. Um sie zu entfernen genügt die Behandlung mit Weingeist nicht, denn sie lösen sich (wenn auch schwer) nebst dem Harnstoff mit auf, und färben die Krystalle des letztern gelb, auch wohl bläulich, indem sie (die Ammoniumeisencyansäure) im letztern Falle sich theilweise beim Abdampfen zerlegend, Berlinerblau absetzen. Man muss daher den oben in der „*Bereitung*" angegebenen Weg einschlagen, nämlich die Solution, welche bereits das schwefelsaure Ammoniak enthält, mit schwefelsaurem Eisenoxydul präcipitiren. Wäre bloss Ammoniumeisencyanür zugegen, so müsste der Niederschlag im ersten Augenblick weiss erscheinen, denn er enthielte dann nur Eisencyanür, welches sich erst durch den Einfluss der Luft blau färben würde:

1 M.-G. 2 NH_4Cy + FeCy und 2 M.-G. FeO + SO_3 bilden:

2 M.-G. NH_4O + SO_3 und 3 M.-G. FeCy (Eisencyanür).

Ferner: 9 M.-G. FeCy und 3 M.-G. O bilden:

1 M.-G. Fe_2O_3 u. 1 M.-G. 3 FeCy + 2 Fe_2Cy_3 (Berlinerblau).

Allein das Ammoniumeisencyanid waltet vor, daher erscheint

der Niederschlag sogleich blau und enthält vorzugsweise die analoge blaue Verbindung, welche sich durch Zusammentreffen von Kaliumeisencyanid mit einer Eisenoxydul- oder Eisenchlorürlösung erzeugt (s. Ammon. chlorat. ferrat.). Aus dem überschüssig zugesetzten Eisenvitriol wird das Eisen durch kohlensaures Ammoniak präcipitirt, dann erst die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und die Behandlung mit Weingeist vorgenommen.

Die Mennige ist selten frei von Kupfer, diese Verunreinigung geht mit in die Auflösung der geschmolzenen Masse über, und giebt sich, wenn man nach dem Zusatze des schwefelsauren Ammoniaks unmittelbar sogleich verdunstet, sehr augenfällig durch Ausscheidung eines feinen rothen Pulvers (Kupfereisencyanür), eine Folge der Einwirkung der Ammoniumeisencyanüre, zu erkennen. Natürlich tritt diese Erscheinung nicht ein, wenn die Ammoniumeisencyanüre zuvor durch Eisenvitriol zerlegt worden sind.

Prüfung. Der reine Harnstoff bildet farblose, vierseitige Säulen und Blätter, ist geruchlos und besitzt einen kühlend stechenden, bitterlichen Geschmack. An der Luft verändert er sich im reinen und trocknen Zustande nicht; etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt, schmilzt er ohne weitere Veränderung, stärker erhitzt zersetzt er sich unter Aufblähen und Verbreitung eines Ammoniakgeruches in mehrere Produkte (unter andern: Ammoniak, cyansaures Ammoniak, Cyanursäure $= CyO + HO$ *)), wird dann trocken und verflüchtigt sich endlich ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Er löst sich in gleichen Theilen kaltem und in jeder Menge siedendem Wasser, in 5 Theilen kaltem und in 2 Theilen siedendem Alkohol von 80%, aber nur spurweise in Aether auf; die Auflösungen reagiren neutral, fühlen sich schlüpfrig an und effloresciren leicht. Die wässrige Lösung zersetzt sich mit der Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, gerade so wie beim Kochen, in doppeltkohlensaures Ammoniak (s. oben).

*) 1 M.-G. Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$) = 1 M.-G. cyansaurem Ammoniumoxyd ($NH_4O + C_2NO$) = 1 M.-G. cyanursaurem Ammoniak ($NH_3 + C_2HNO_2$).

Ureum nitricum.

(Salpetersaurer Harnstoff.)

Formel: $C_2H_4N_2O_2 + NO_5 + HO$.

Bereitung. 3 Theile reinen Harnstoff löse man in 3 Theilen heissen Wassers auf, setze der Auflösung 10 Theile Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht, *welche zuvor durch Aufkochen von jeder Spur salpetriger Säure oder Untersalpetersäure befreiet ist*, lasse das Ganze einen Tag lang in der Kälte stehen, bringe jetzt den krystallinischen Brei auf einen Trichter und verdunste die möglichst gut abgelaufene Mutterlauge zur Erhaltung neuer Krystalle. Sämmtliches Salz krystallisire man durch Auflösen in seinem gleichen Gewichte Wasser um und lasse es in ganz gelinder Wärme trocknen. Die Ausbeute beträgt fast das Doppelte des in Arbeit genommenen Harnstoffs.

Vorgang. Der Harnstoff verbindet sich leicht mit 1 M.-G. Salpetersäure und 1 M.-G. Wasser zu einem Salze; 750 Theile desselben erfordern daher 675 wasserfreie Salpetersäure oder 2500 Theile einer 1,20 spec. Gewicht haltenden Säure (worin 27 Proc. wasserfreie). Die Säure darf keine salpetrige Säure oder Untersalpetersäure enthalten, weil durch letztere der Harnstoff gänzlich zerstört wird; die dabei auftretenden Produkte sind: Kohlensäure, Stickgas und Wasser.

1 M.-G. $C_2H_4N_2O_2$ und 2 M.-G. NO_3 bilden:
2 M.-G. CO_2, 4 M.-G. N und 4 M.-G. HO.

Die Untersalpetersäure (NO_4) wirkt in soferne zersetzend, als sie durch die Berührung mit dem Harnstoff erst in Salpetersäure und salpetrige Säure ($2\,NO_4 = NO_5 + NO_3$) zerfällt, welche letztere dann die erwähnte Reaction hervorruft.

Prüfung. Der salpetersaure Harnstoff krystallisirt in weissen, kaum durchscheinenden, perlmutterglänzenden Blättern und Säulchen, riecht schwach nach Salpetersäure, schmeckt angenehm sauer; löst sich in 6—8 Theilen kaltem, schon in $^1/_2$ Theil heissem Wasser, in $9^1/_2$ Theilen kaltem und in $^3/_4$ Theilen heissem Alkohol von $80^0/_0$, in 180 Theilen kaltem Aether. In starker Hitze wird er gänzlich zerstört.

Veratrinum.

(*Veratrin.*)

Formel: $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$.

Bereitung. Aus dem Sabadillsamen. Eine beliebige Menge dieses Samens befreie man durch Quetschen und Abschwenken von den Fruchthüllen, stosse ihn hierauf möglichst fein, digerire das Pulver in einer kupfernen oder zinnernen Destillirblase mit seinem dreifachen Gewichte Weingeist von 70—80% 1 Tag lang, kolire nach dem Erkalten, presse den Rückstand aus und behandle ihn noch zweimal mit Weingeist auf dieselbe Weise. Sämmtliche Tincturen kläre man durch Absetzenlassen und Filtriren, setze ihnen $^1/_6$ ihres Gewichts Wasser hinzu, ziehe den Weingeist ab, und dampfe die rückständige, nunmehr wässrige Flüssigkeit unter Zusatz einer hinreichenden Menge gepulverter Holzkohle, zuletzt bei sehr gelinder Wärme zur Trockne ab. Die trockne Masse reibe man fein, übergiesse sie in einem gläsernen Kolben mit ihrem dreifachen Gewichte Wasser, welches man zuvor mit $^1/_{100}$ vom Gewichte des in Arbeit genommenen rohen (noch mit den Hüllen versehenen) Samens verdünnter Schwefelsäure angesäuert hat, digerire 1 Tag lang in der Wärme, kolire nach eintägigem Stehen des Kolbens in der Kälte, digerire den Rückstand noch zweimal, wie zuvor, mit angesäuertem Wasser, filtrire die sauren Auszüge und präcipitire sie mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss. Den dadurch erzeugten Niederschlag lasse man vollständig absetzen, giesse die überstehende Flüssigkeit weg, bringe ihn auf ein Filter, süsse ihn so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser farblos abläuft, vertheile ihn noch feucht in eine grössere Menge reinen Wassers, tröpfele so lange verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis vollständige Auflösung erfolgt ist, und digerire dieselbe mit durch Salzsäure gereinigter Thierkohle. Hierauf filtrire man, präcipitire mit ätzendem Ammoniak, wasche den Niederschlag aus und trockne ihn in ganz gelinder Wärme. Die Ausbeute an Veratrin beträgt von 10 Pfund reinem (von den Hüllen befreietem) Samen 5 bis 6 Drachmen.

Das so erhaltene Veratrin enthält noch einen harzartigen Körper, ist aber für den medicinischen Gebrauch hinreichend rein.

Will man es vollkommen rein haben, so löse man es in Weingeist von 60%, filtrire nöthigenfalls, und verdunste das Filtrat im Wasserbade. Dabei scheidet sich ein weisses krystallinisches Pulver aus, vermengt mit einer braunen harzigen Materie, welche durch Waschen mit kaltem Weingeist entfernt werden kann. Das krystallinische Veratrin krystallisire man zuletzt noch aus starkem Alkohol um.

Vorgang. Das Veratrin ist in dem Sabadillsamen an eine Säure gebunden. Weingeist löst diese Verbindung nebst harzigen und extraktiven Materien auf. Nach Abscheiden des Weingeistes von den Tincturen wird die rückständige Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, um die harzigen Stoffe völlig unlöslich zu machen, und zwar, zur Erleichterung des Trocknens und der dann folgenden Extraktion, mit Zusatz von Kohlenpulver. Schwefelsäurehaltiges Wasser nimmt aus der getrockneten Masse das Veratrin nebst etwas Extraktivstoff und Spuren von Harz auf; durch kohlensaures Natron wird daraus das Alkaloid präcipitirt, bei dieser Fällung reisst es aber Farbstoff mit nieder, und um diesen zu entfernen, muss es wieder in saurem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle digerirt werden. Ammoniak schlägt das Veratrin aus dieser Lösung vollkommen rein nieder. Es darf nicht in starker Wärme getrocknet werden, weil es sonst zusammenballt und schmilzt.

Prüfung. Das auf die beschriebene Weise bereitete Veratrin bildet ein ziemlich weisses, leichtes, amorphes Pulver oder im vollkommen reinen Zustande kleine farblose Krystalle, besitzt einen äusserst scharfen brennenden Geschmack, keinen Geruch, aber sein Staub erregt selbst in der kleinsten Menge heftiges Niesen und ein brennendes Gefühl in der Nase. In der Wärme schmilzt es zu einem gelben Liquidum, welches durch stärkere Hitze braun wird, weisse Dämpfe ausstösst, sich entzündet und eine kohlige Masse zurücklässt, die vollständig verbrennen muss. In Wasser ist es unlöslich. Weingeist von 80% nimmt bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_3$, im Kochen die Hälfte seines Gewichts davon auf; die Lösung reagirt stark alkalisch. Von Aether wird das reine krystallinische Veratrin ebenfalls leicht aufgelöst, das amorphe aber schwerer, nämlich kaum zu $^1/_{50}$. Concentrirte Schwefelsäure färbt das reine Veratrin erst gelb, dann carminroth; conc. Salzsäure giebt namentlich beim Erwärmen eine tiefdunkelviolette Lösung, auf deren Oberfläche sich kleine Oeltröpf-

chen bilden. — Mineralische Beimengungen ergeben sich leicht durch den beim Erhitzen bleibenden Rückstand, organische durch das starke Verkohltwerden.

Yttrium oxydatum.

(Yttria. Yttriumoxyd, Yttererde.)

Formel: YO.

Bereitung. Aus dem Cerit. In dem Artikel „Cerium oxydatum" ist der gelegentlichen Gewinnung der Yttererde gedacht worden, welche aufgelöst bleibt, wenn die mit Königswasser bereitete Auflösung des Cerits mit schwefelsaurem Kali behandelt wird. Um nun aus der von dem durch das schwefelsaure Kali erzeugten Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit die Yttererde rein zu erhalten, präcipitire man mit Aetzammoniak im Ueberschuss, wasche den Niederschlag mit Wasser vollständig aus, koche ihn mit Kalilauge, wasche und löse ihn in reiner Salzsäure. Die salzsaure Lösung versetze man so lange mit reiner Weinsteinsäure, bis Ammoniak keinen Niederschlag mehr darin hervorbringt, übersättige dann mit Ammoniak, präcipitire mit Schwefelammonium, filtrire, nachdem sich der schwarze Niederschlag gesetzt hat, wasche den letztern unter möglichster Abhaltung der Luft mit Schwefelammonium haltigem Wasser aus, dampfe die abfiltrirte Flüssigkeit sammt den Waschwässern in einer porcellanenen Schale zur Trockne ab und glühe die trockne Salzmasse so lange in einem offnen Platintiegel, bis alle kohligen Theile verbrannt sind. Die so dargestellte Yttererde besitzt gewöhnlich einen Stich ins Röthliche; ist diess der Fall, so digerire man sie mit einem Gemisch von 1 Theil Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht und 50 Theilen Wasser 1 Stunde hindurch in der Wärme, filtrire, dampfe das Filtrat zur Trockne ab und glühe im Platintiegel. Ich erhielt auf diese Weise $^1/_{70}$ vom Gewicht des in Arbeit genommenen Cerits Yttererde.

Vorgang. Was die Aufschliessung des Cerits betrifft, so verweise ich auf den oben citirten Artikel. Nachdem das (rohe) Ceriumoxyd durch schwefelsaures Kali niedergeschlagen ist, ent-

hält die abfiltrirte Flüssigkeit (ausser schwefelsaurem Kali) noch folgende in dem rohen Mineral ursprünglich vorhandene, jetzt an Chlor gebundene Basen: Eisen, Kupfer, Mangan, Yttrium, Aluminium, Calcium und Magnesium. Aetzammoniak präcipitirt aus dieser Lösung das Eisen, Yttrium, Aluminium, eine Spur Kupfer und Mangan, während das Calcium, Magnesium, der grösste Theil des Kupfers und Mangans und das schwefelsaure Kali aufgelöst bleiben. Durch Aetzkalilauge wird dem Niederschlage die Thonerde entzogen. Um nun noch das Eisen und die letzte Spur Kupfer und Mangan zu entfernen, muss ein ziemlich kostspieliger Weg eingeschlagen werden, welcher auf dem Umstande beruht, dass aus einer Auflösung, die eine hinreichende Menge von Weinsteinsäure (oder einer andern nicht flüchtigen organischen Säure) enthält, die Yttererde und das Eisenoxyd durch Ammoniak nicht, das Eisenoxyd (Manganoxydul und Kupferoxyd) aber aus dieser ammoniakalischen Flüssigkeit durch Schwefelammonium vollständig gefällt werden. Damit sich diese Schwefelmetalle beim Auswaschen nicht zersetzen (oxydiren, in welchem Falle sie wiederum aufgelöst werden würden) muss das Waschwasser stets etwas Schwefelammonium enthalten. Beim Abdampfen der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit entweicht das überschüssig zugesetzte Schwefelammonium und Ammoniak, im Rückstande aber bleibt weinsteinsaure Yttererde, weinsteinsaures Ammoniak und salzsaures Ammoniak. Durch Glühen wird die Weinsteinsäure zerstört, Ammoniak nebst salzsaurem Ammoniak ausgetrieben und die Yttererde zurückgelassen. — Es muss hier aber bemerkt werden, dass das schwefelsaure Kali das Ceroxyd nicht so vollständig niederschlägt, dass nicht Spuren des letztern in der salzsauren Lösung bleiben. Diese Spuren von Ceroxyd begleiten die Yttererde bis zu der letzten Operation, und ertheilen derselben eine röthliche Farbe. Sehr verdünnte Salpetersäure zieht aus dem geglüheten Rückstande die Yttererde leicht aus und lässt das Ceroxyd zurück; durch Abdampfen und Glühen der salpetersauren Lösung wird die Yttererde rein erhalten. Von *absoluter* Reinheit der Yttererde kann aber hier auch wieder keine Rede seyn, denn von S. 280 her ist bekannt, dass das rohe Ceroxyd an sehr verdünnte Salpetersäure noch etwas abgiebt, was wir (wie auch dort geschehen) vorläufig Lanthanoxyd nennen wollen, bis genauere Untersuchungen über seine wahre Natur

entschieden haben werden. Das also, was das reine Ceroxyd an sehr verdünnte Salpetersäure abgiebt, geht in dem vorliegenden Falle mit in die salpetersaure Auflösung der Yttererde über, und bleibt, da es zur Zeit noch an einem Mittel zur vollständigen Trennung fehlt, der letztern beigemengt.

Prüfung. Die Yttererde ist ein weisses, etwas in's Gelbliche spielendes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver. Durch Glühen erleidet sie keine Veränderung. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht und vollständig auf; die dadurch gebildeten Salze sind farblos oder amethystroth, schmecken zuckersüss und werden von Kaliumeisencyanür weiss niedergeschlagen (was bei keiner andern Erde geschieht). Aetzende Alkalien erzeugen einen weissen permanenten Niederschlag, aber der durch kohlensaures Ammoniak hervorgebrachte löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Anhängendes Ceroxyd giebt sich durch die in's Gelbrothe spielende Farbe und durch den beim Behandeln mit sehr verdünnter Salpetersäure bleibenden ziegelrothen Rückstand zu erkennen (s. oben). Eisenoxyd erkennt man in der salpetersauren Lösung durch Schwefelcyankalium, wenn eine rothe Färbung entsteht (s. Bismuth. nitr.). Thonerde löst sich in überschüssiger Aetzkalilauge auf, und wird aus dieser kalinischen Lösung durch Salmiak niedergeschlagen (s. Beryllum oxydatum). Kalk und Magnesia bleiben aufgelöst, wenn die Yttererde durch Ammoniak niedergeschlagen wird, sind daher in der überstehenden Flüssigkeit resp. durch oxalsaures Ammoniak und (nach Ausfällung des Kalks) durch phosphorsaures Ammoniak zu entdecken. Kieselerde löst sich nicht in Säuren auf.

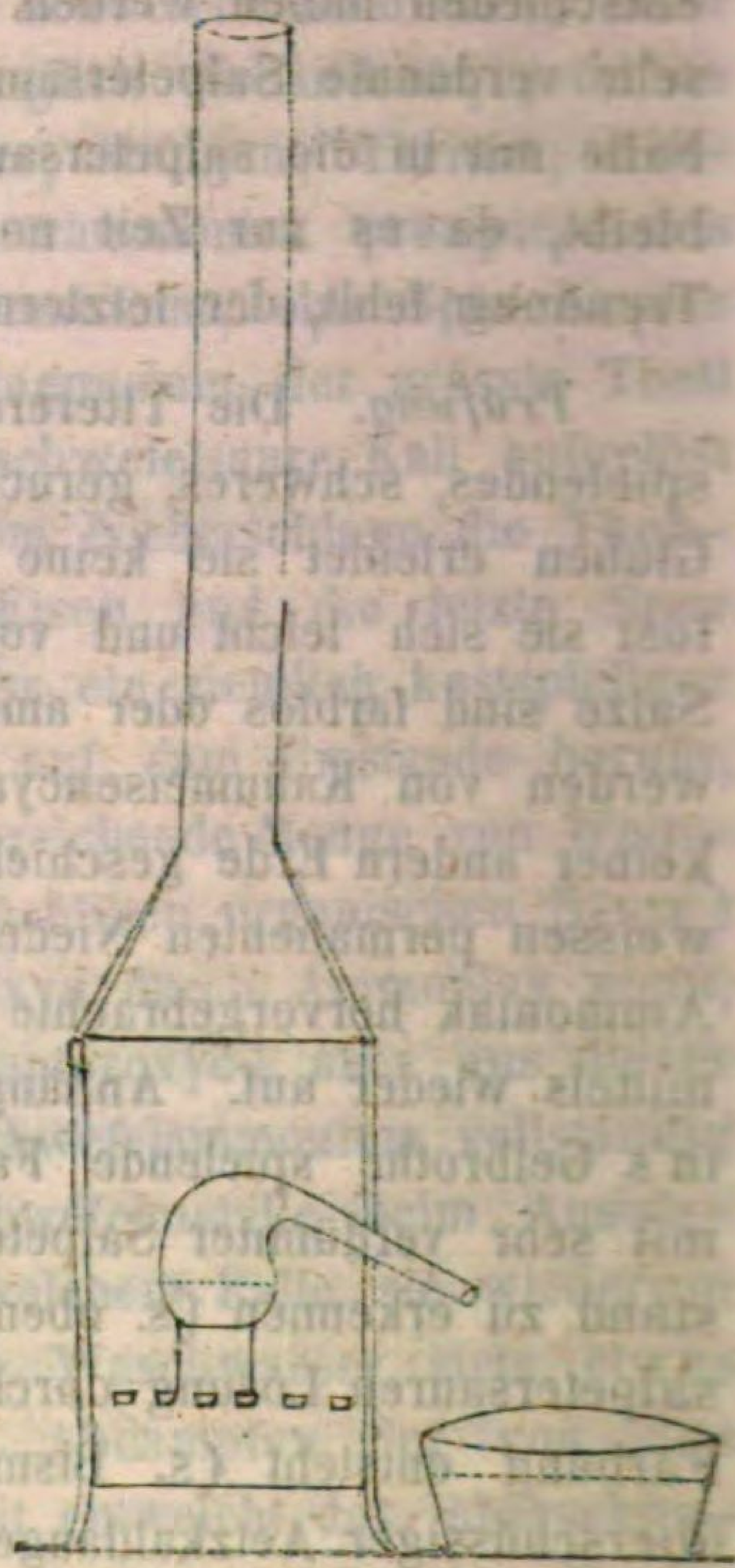
Zincum purum.

(Reines Zink.)

Formel: Zn.

Bereitung. Eine irdene (am besten graphitene) Retorte fülle man etwa zur Hälfte ihres Inhalts mit käuflichem Zink. Um das Metall zu diesem Zwecke leicht zu verkleinern, schmelze man es in einem Tiegel, giesse es in kaltes Wasser, welches durch Um-

rühren mit einem hölzernen Stabe in wirbelnde Bewegung gesetzt ist, und trockne es. Die Retorte setze man in einen gut ziehenden Windofen so ein, dass ihr Bauch auf einem Backstein, der auf dem Roste liegt, ruht, und ihr Hals durch eine Seitenöffnung des Ofens reicht, die dann noch mit Lehm verstrichen wird. Eiserne Stangen zur Unterstützung der Retorte sind wegen der grossen Hitze, welche sie bei dieser Destillation auszuhalten haben, nur dann zulässig, wenn sie von gutem Schmiedeeisen und sehr stark sind, damit sie sich nicht biegen. Sollte der Hals der Retorte, wie diess meistens der Fall ist, sehr kurz seyn, so verlängere man ihn durch einen etwa $^1/_2$ Fuss langen Vorstoss von Eisenblech. Als Vorlage dient eine irdene mit Wasser gefüllte Schüssel, die aber nicht dicht unter die Mündung des Halses, sondern etwa $^1/_2$ Fuss tiefer gestellt wird. In vorstehendem Holzschnitt ist die ganze Vorrichtung versinnlicht. Jetzt gebe man in den Ofen einige glühende und so viele todte Kohlen, bis er ganz voll ist, setze eine inwendig gut beschlagene Kuppel auf und verlängere diese wo möglich noch mit einer 6—9 Fuss langen Röhre. Sobald die Kohlen in voller Gluth sind, fahre man von Zeit zu Zeit (wenigstens alle 5 Minuten) mit einem dicken Eisendraht oder einer dünnen eisernen Stange in den Retortenhals, um das verflüchtigte und im Halse erstarrte Zink abzulösen. Das im Halse nicht erstarrte Metall fällt in glühenden Klumpen in das Wasser. Der Ofen wird durch eine (verschliessbare) Seitenöffnung der Kuppel mit Kohlen gespeist und fortwährend in Weissglühhitze erhalten. Wenn ohngefähr der zehnte Theil des in Arbeit genommenen Zinks übergegangen ist, stelle man eine andere, mit Wasser gefüllte Schüssel unter. Wenn nichts mehr übergeht, auch im Retortenhalse sich nichts mehr ansetzt, lasse man erkalten. 4 Pfd. Zink destilliren bei gut unterhaltenem Feuer in 2—3 Stunden über und liefern $3^1/_2$ bis $3^3/_4$ Pfund reines Zink.



Vorgang. Das im Handel vorkommende Zink ist niemals ganz rein, sondern enthält gewöhnlich folgende Verunreinigungen: Eisen, Mangan, Cadmium, Blei, Kupfer, Kohlenstoff; mitunter auch Schwefel, Arsen, Zinn. In der Weissglühhitze verflüchtigt sich das Zink nebst dem Arsen und Cadmium, während die andern Metalle zurückbleiben, aber durch die theils vermittelst der Poren der Retorte theils vermittelst des Halses eindringende Luft oxydirt werden. Auch der Schwefel und die Kohle oxydiren sich dabei zu schwefliger Säure und Kohlenoxydgas und entweichen ebenfalls. Wegen dieses nicht ganz zu verhindernden Luftzutritts oxydirt sich natürlich auch stets etwas Zink zu Zinkoxyd, geht mithin an der Ausbeute verloren; doch beträgt dieser Verlust verhältnissmässig sehr wenig. Von den drei flüchtigen Metallen, Zink, Arsen und Cadmium, entweicht das Arsen (beim Austritt in die Luft sich zu arseniger Säure oxydirend) zuerst, noch lange bevor die andern beiden nachfolgen, wird daher vollständig beseitigt; dann kommt das Cadmium und zuletzt das Zink. Wenn man also, wie oben vorgeschrieben, die ersten Portionen Metall besonders auffängt, so findet man darin alles Cadmium mit Zink vereinigt, die folgenden Portionen sind reines Zink. Das Wechseln der Vorlage ist aber eigentlich nur dann nöthig, wenn man das Zink zur Bereitung des reinen Zinkoxyds auf trocknem Wege benützen will; denn zu den gewöhnlichen Anwendungen des destillirten Zinks (Darstellung von reinem Wasserstoffgas, Marsh'sche Arsenprobe) eignet sich Cadmium haltiges Zink eben so gut als ganz reines. Die Dämpfe des verflüchtigten Metalls verdichten sich im Retortenhalse, und fallen theils als glühende Klumpen in das Wasser, theils erstarren sie im Halse selbst, und müssen, um ein Verstopfen desselben zu verhüten, fleissig herausgekratzt werden. Versäumt man diese Vorsicht, so sammelt sich bald das Metall so sehr im Halse an, dass es nur mit grösster Mühe oder gar nicht gelingt, ihn wieder zu entleeren. Im letztern Falle bleibt dann nichts übrig, als die Destillation zu unterbrechen, oder ein Stück des Halses abzuschlagen, um das dicht an einander liegende Metall mit einer Zange fassen und herausziehen zu können, was aber, wegen der nach Aussen gehenden konischen Verengerung des Halses, auch wieder seine Schwierigkeiten hat; wozu noch kommt, dass das nun entstandene Ende des Halses so heiss ist, dass die daselbst ankommenden Dämpfe des Metalls sich nicht gehörig abkühlen können, sondern verbrennen. Ein kleiner Theil

der Dämpfe wird zwar niemals der Verbrennung ganz entgehen, doch lässt sich dieser Verlust auf ein Minimum reduciren, wenn man, im Falle der Hals der Retorte nicht hinreichend lang seyn sollte, denselben mit einem Vorstoss von Eisenblech versieht, der mittelst Eisendraht an den Griff der Kuppel befestigt wird. Damit man mit der zum Lüften des Retortenhalses dienenden dünnen Eisenstange bequem operiren kann, darf die zur Aufnahme des Metalls dienende Schüssel der Mündung nicht zu nahe stehen. Nach beendigter Destillation wird das unter dem Wasser der Schüssel liegende Metall abgewaschen und getrocknet.

In der Retorte bleibt ein schmutzig grüngelbes Pulver, welches aus den mehr oder weniger oxydirten fremden nicht flüchtigen, dem Zinke beigemischten Metallen und Zinkoxyd besteht. Das destillirte Zink habe ich stets frei von fremden Metallen gefunden; nur in den ersten Portionen war ein Gehalt von Cadmium nachzuweisen.

Prüfung. Das reine Zink ist ein glänzendes weisses, ein wenig ins Bläulichgraue spielendes Metall, dessen spec. Gewicht 6,8 — 7,1 beträgt. Es besitzt einen blättrigen Bruch, bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemliche Zähigkeit, aber auch zugleich eine gewisse Sprödigkeit, bei 120 — 150° C. lässt es sich leicht hämmern und strecken, bei 200° hingegen wird es so spröde, dass es zu Pulver gestossen werden kann. Bei etwa 400° C. schmilzt es, und in der Weissglühhitze verflüchtigt es sich beim Abschluss der Luft vollständig. An der Luft verliert es bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach seinen Glanz und bedeckt sich mit einer dünnen grauen Oxydschicht; beim Schmelzen überzieht es sich ebenfalls mit einer ähnlichen, aber stärkern grauen Haut; entfernt man diese, und hat der Tiegel, worin sich das schmelzende Metall befindet, die Rothglühhitze erreicht, so entzündet sich dasselbe, und verbrennt mit grünlichweisser, hellleuchtender Flamme zu Oxyd. Das Zink löst sich in verdünnter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure leicht auf. Bleibt beim Auflösen in Salpetersäure ein weisser Rückstand, der mit Soda vor dem Löthrohre zu einem dehnbaren Metallkorne reducirt wird, so ist Zinn zugegen; dieses Metall wird nämlich durch die Salpetersäure nicht aufgelöst, sondern nur oxydirt. Nimmt die salpetersaure Lösung auf Zusatz von Schwefelcyankalium eine rothe Farbe an, so ist Eisen vorhanden (s. Bismuth. nitr.). Giebt die salpetersaure Lösung mit salpetersaurem Baryt eine weisse Trübung, so ent-

hielt das Zink Schwefel, welcher sich durch die Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt hat. Einen Theil Zink löse man in Salzsäure auf; besitzt das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas einen stinkenden Geruch, so enthält das Metall Kohlenstoff; setzt das Gas, wenn man es aus einer kleinen Flasche durch eine enge, vorn in eine Spitze ausgezogene Glasröhre streichen lässt und dabei erhitzt, einen Metallspiegel ab, der sich leicht aus der Röhre treiben lässt und einen Geruch nach Knoblauch entwickelt, so deutet diess sicher auf Arsen (s. Acid. hydrochloric.); erzeugt endlich das beim Auflösen des Zinks in Salzsäure entweichende Gas, in eine Auflösung von essigsaurem Blei geleitet, eine schwarze Trübung, so giebt sich dadurch ebenfalls die Gegenwart des Schwefels kund, welcher in diesem Falle, als Schwefelwasserstoff auftretend, das Blei in Schwefelblei verwandelt. Das Arsen lässt sich übrigens auch mitunter schon durch Behandeln des Zinks auf Kohle vor dem Löthrohre an dem Auftreten eines Knoblauchgeruches erkennen. In die verdünnte (saure) salzsaure Auflösung selbst leite man Schwefelwasserstoff; entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, der von conc. Salzsäure leicht aufgelöst wird, so ist es Cadmium allein, sieht er aber mehr oder weniger braun aus, so enthält er noch andere Metalle (Blei, Kupfer). Um diese näher zu ermitteln, löse man den durch Schwefelwasserstoff erzeugten und gut ausgewaschenen Niederschlag in *verdünnter* Salpetersäure auf, filtrire den Schwefel ab, verdünne mit Wasser und füge eine Auflösung von schwefelsaurem Natron hinzu, wodurch bei Gegenwart von Blei eine weisse Trübung entsteht. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Schwefelmetalle hat sich zwar eine Spur Schwefelsäure gebildet, mithin, bei Gegenwart von Blei, auch eine Spur schwefelsaures Bleioxyd, doch bleibt dieses letztere aufgelöst und wird erst durch die nachherige Verdünnung mit Wasser ausgeschieden; der grösste Theil des Bleies fällt aber erst auf Zusatz des schwefelsauren Natrons nieder. Nach der Präcipitation des Bleies filtrire man, und übersättige mit kohlensaurem Ammoniak; ein dadurch hervorgebrachter weisser Niederschlag ist kohlensaures Cadmiumoxyd, welches, vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, sich vollständig reducirt, verflüchtigt und die Kohle braun beschlägt. Sieht die über dem weissen Niederschlage stehende Flüssigkeit blau aus, so beweist diess die Gegenwart des Kupfers; ist die blaue Färbung nicht deutlich, so filtrire man von dem weissen Niederschlage ab, über-

sättige das Filtrat mit Essigsäure und tröpfle eine Auflösung von Kaliumeisencyanür hinzu. Die leisesten Spuren von Kupfer werden nun durch eine röthlichbraune Trübung angezeigt. Das Mangan befindet sich, wenn es vorhanden, in so geringer Menge im Zink, dass es durch die gewöhnlichen Reagentien kaum ausgemittelt werden kann, verdient daher keine weitere Beachtung. Am besten lassen sich Spuren davon durch anhaltendes Glühen des (durch Calcination des Metalles oder durch Auflösen in Säuren und Fällen mit Soda bereiteten) Zinkoxydes mit kohlensaurem Kali im Platintiegel an der bläulichgrünen Farbe erkennen, welche die Masse angenommen hat. Die Färbung rührt von mangansaurem Kali her, dessen Säure durch die Einwirkung der Luft auf das Manganoxydul oder Oxyd entstanden ist.

Zincum chloratum.

(Zincum muriaticum. Zinkchlorid, salzsaures Zinkoxyd.)

Formel: ZnCl.

Bereitung. Eine beliebige Menge zerkleinertes käufliches Zink gebe man in einen geräumigen gläsernen Kolben und setze nach und nach so lange reine Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht hinzu, bis das Metall verschwunden ist. Auf 1 Theil Zink bedarf man ohngefähr $4\frac{1}{2}$ Th. Säure von der angegebenen Stärke. Die Einwirkung muss zuletzt durch Erwärmen im Sandbade unterstützt werden. Nun lege man in die Auflösung wiederum einige Stückchen Zink, digerire noch 1 Tag hindurch in der Wärme unter öfterm Umschütteln und filtrire. Das Filtrat giesse man in eine Flasche, wiege davon den sechszehnten Theil ab, präcipitire denselben vollständig mit kohlensaurem Natron, wobei man aber einen zu grossen Ueberschuss des letztern vermeidet, giesse den (ausgewaschenen) Brei wieder zu den übrigen $^{15}/_{16}$ des Filtrats und leite in diese trübe Flüssigkeit so lange Chlorgas, bis sie deutlich danach riecht. Zur Entwicklung des Chlors bedarf man auf 16 Theile Zink nur 1 Theil Braunstein und 3 Th. Salzsäure. Nachdem die mit Chlorgas gesättigte Flüssigkeit 1 Tag hindurch unter öfterm Umschütteln gestanden hat, filtrire man eine Probe davon ab, verdünne dieselbe mit Wasser und setze eine Auflösung von Gerbesäure hinzu; entsteht dadurch

keine Veränderung (keine violette Färbung oder Niederschlag), so filtrire man das Ganze. Sollte dagegen (was indessen kaum eintreten dürfte) Gerbesäure die besagte Veränderung hervorbringen, so muss noch ein wenig Flüssigkeit mit Soda gefällt, der gewaschene Niederschlag der übrigen Flüssigkeit hinzugefügt und die Digestion mit dem dadurch entstandenen Niederschlage noch 1 Tag lang fortgesetzt werden, — kurz so lange, bis Gerbesäure sich indifferent zeigt. Die gereinigte Flüssigkeit dampfe man in einer porcellanenen Schale, anfangs über freiem Feuer, wenn sie aber anfängt dick zu werden, unter beständigem Umrühren im Sandbade zur Trockne ab, und gebe das Salz noch heiss in ein sorgfältig zu verschliessendes Glas. Die Ausbeute beträgt beinahe das Doppelte vom Gewicht des in Arbeit genommenen Zinks.

Vorgang. Das Zink löst sich in Salzsäure, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, leicht und vollständig zu Zinkchlorid auf.

1 M.-G. Zn und 1 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. ZnCl und 1 M.-G. H.

407 Theile Zink erfordern also 455 Theile wasserfreie oder 1750 Th. wasserhaltige Salzsäure von 1,130 spec. Gewicht. Wird diese Auflösung mit überschüssigem Zink digerirt, so schlagen sich die mit aufgelösten fremden Metalle, mit Ausnahme des Eisens und Mangans, also das Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn, Arsen metallisch (als ein grauschwarzes Pulver) vollständig nieder, während an ihre Stelle eine entsprechende Quantität Zink tritt. Das meiste (oder alles) Arsen hat sich indessen schon während der Auflösung, sammt dem etwa vorhandenen Schwefel und Kohlenstoff, resp. als Arsen-, Schwefel- und Kohlenwasserstoff verflüchtigt. Der stinkende Geruch, den das beim Auflösen des Zinks in der Salzsäure sich entwickelnde Gas besitzt, rührt hauptsächlich von dem Kohlenwasserstoff her. Wenn sich bereits vor der Digestion der Auflösung mit überschüssigem Zink ein schwärzliches Pulver ausgeschieden hat, so besteht dasselbe aus dem im Zink *mechanisch* eingemengten Kohlenstoff. Die Präcipitation der fremden Metalle erfolgt nur in der Wärme vollständig. Die Fällung eines kleinen Theils der Solution mit Soda hat zum Zweck, etwas kohlensaures Zinkoxyd zu bilden. Der Niederschlag erfolgt unter Entwicklung von Kohlensäure, ist also ein basisches Salz, und zwar ein dreifach basisches, nämlich:

3 M.-G. ZnCl, 3 M.-G. NaO + CO_2 und 3 M.-G. HO bilden:
3 M.-G. NaCl und 1 M.-G. 3 ZnO + CO_2 + 3 HO.

Man könnte die Sodalösung auch unmittelbar zu der ganzen Auflösung setzen, um etwas Zinkoxyd zu fällen, allein der Niederschlag bekommt dann nicht die nöthige feine lockere Beschaffenheit und das Chlorzink wird natronhaltig. Das ausgeschiedene kohlensaure Zinkoxyd soll dazu dienen, das Eisen zu entfernen; damit diess möglich werde, muss sich das Eisen auf der höchsten Oxy- (oder was dasselbe ist) Chloridationsstufe befinden, denn das Eisenoxydul oder Chlorür wird aus seinen Lösungen durch das Zinkoxyd nicht verdrängt. Das im Zink enthaltene Eisen war aber durch das Auflösen in Salzsäure nur in Chlorür verwandelt worden; durch die vorgeschriebene Behandlung mit Chlor geht es in Chlorid über, und fällt nun durch die Einwirkung des frei vorhandenen kohlensauren Zinkoxyds, dessen Base eine grössere Verwandtschaft zum Chlor hat als das Eisenoxyd, als Oxyd (Hydrat) nieder, während die Kohlensäure entweicht.

1 M.-G. Fe_2Cl_3 und 1 M.-G. 3 $ZnO + CO_2 + 3\,HO$ bilden:
3 M.-G. $ZnCl$, 1 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\,HO$ und 1 M.-G. CO_2.

Ein Theil des Eisenoxyds scheidet sich schon während des Einleitens des Chlorgases, und der Rest nach mehrstündigem Stehen vollständig ab; der anfangs weisse Niederschlag verwandelt sich also allmählig in einen mehr oder weniger braunen. Man verliert allerdings durch diese Behandlung etwas Zinkoxyd, denn es ist begreiflich, dass um alles Eisen zu entfernen, ein Ueberschuss des erstern im freien Zustande vorhanden seyn muss; doch ist der Verlust so unbedeutend, dass er mit der Bequemlichkeit und Zweckmässigkeit des Verfahrens nicht in Vergleich gestellt werden kann. Durch die Prüfung mit Gerbesäure erfährt man, ob sich alles Eisen niedergeschlagen hat; dieses Reagens ist hier um so mehr an seinem Platze, als das Zink dadurch nicht gefällt wird; man könnte aber auch die Prüfung auf Eisen mit Schwefelcyankalium vornehmen. Die eisenfreie Solution giebt durch Verdunsten ein vollkommen weisses Salz, welches höchstens noch Mangan enthalten kann, das sich auf dem gewöhnlichen Wege nicht abscheiden, auch wegen der Zerfliesslichkeit des Chlorzinks nicht durch Krystallisation entfernen lässt, indessen so wenig beträgt, dass es nicht weiter berücksichtigt zu werden braucht. Länger als bis zur Trockne und stärker als im Sandbade darf das Salz nicht erhitzt werden, denn man erleidet sonst durch Verflüchtigung einen Verlust, und erhält durch partielle Zersetzung ein in Wasser nicht mehr vollkommen lösliches Salz (s. unten).

Prüfung. Das reine Zinkchlorid bildet ein völlig weisses, krystallinisches Pulver, welches keinen Geruch und einen scharf salzigen, eckelhaft metallischen Geschmack besitzt. An der Luft zieht es mit grösster Begierde Wasser an und zerfliesst. In einem Platinlöffel erhitzt, schmilzt es, und erstarrt in der Kälte zu einer grauweissen Masse; wird diese anhaltend erhitzt, so stösst sie dicke weisse Dämpfe aus, und hinterlässt endlich eine trockne blättrige Masse, welche, so lange sie glühend ist, citronengelb aussieht, beim Erkalten aber beinahe ganz weiss wird und nur noch einen Stich in's Gelbe behält. Dieser Rückstand besteht aus Zinkoxyd mit einer geringen Menge Zinkchlorid, die durch Erhitzen nicht ausgetrieben werden kann. Das neutrale Zinkchlorid verflüchtigt sich also nicht vollständig und unverändert, sondern zerfällt in flüchtiges saures und fixes überbasisches Salz, oder: ein Theil des Zinkchlorids zersetzt sich, neben Zinkchlorid entweicht auch Chlor und das seines Chlors beraubte Zink verwandelt sich, Sauerstoff anziehend, in Zinkoxyd, mit dem eine geringe Menge Zinkchlorid verbunden bleibt. In Wasser, Weingeist und Aether löst es sich leicht auf; die Lösungen reagiren sauer; setzen sich daraus weisse Flocken ab, so beweist diess, dass das Salz zu lange der Hitze ausgesetzt worden ist und einen Theil seines Chlors verloren hat, denn jene Flocken sind Zinkoxyd (mit Spuren von Zinkchlorid). Die wässrige, mit ein paar Tropfen Essigsäure versetzte Lösung darf durch Gerbesäure keine Veränderung erleiden; eine violette oder blauschwarze Trübung zeigt Eisen an. Gerbesäure bewirkt in der reinen neutralen Zinkchloridlösung einen schmutzigweissen flockigen Niederschlag von gerbesaurem Zinkoxyd, der aber durch einige Tropfen Essigsäure sogleich wieder verschwindet, oder, was dasselbe ist, bei Gegenwart dieser Säure gar nicht erscheint; während die Fällung des Eisens nicht dadurch gehindert wird. Bewirkt salzsaurer Baryt einen Niederschlag, so ist Schwefelsäure vorhanden. In die mit Salzsäure angesäuerte Lösung leite man Schwefelwasserstoff; entsteht dadurch ein gelber Niederschlag, der sich leicht in concentrirter Salzsäure wieder auflöst, so besteht er bloss aus Cadmium; sieht er aber mehr oder weniger braun aus, so schüttle man ihn, nachdem er gesammelt und ausgewaschen worden, mit Schwefelammonium, filtrire, dampfe das Filtrat zur Trockne ab und glühe den Rückstand im Platinlöffel bis zur Verbrennung allen Schwefels. Bleibt ein gelblich weisses Pulver zurück, so

ist Zinn vorhanden. Diess Metall wird nämlich von Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und als Schwefelverbindung vom Schwefelammonium wieder aufgelöst; durch Abdampfen der Solution und Glühen werden die Ammoniaksalze und der Schwefel ausgetrieben, während das Zinn sich in Zinnoxyd verwandelt. Ist beim Schütteln des durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlags mit Schwefelammonium ein unlöslicher Rückstand geblieben, so untersuche man denselben auf die im vorigen Artikel angegebene Weise auf Cadmium, Blei, Kupfer durch Auflösen in Salpetersäure u. s. w. Auf Arsen braucht man nicht zu prüfen, denn theils verflüchtigt es sich als Arsenwasserstoff beim Auflösen des Zinks in der Salzsäure, theils (wenn noch ein Rückhalt zugegen seyn sollte) beim Abdampfen der Lösung als Chlorarsen. Mangan lässt sich in dem durch Präcipitation des Salzes mit Soda erhaltenen Niederschlage auf die im vorigen Artikel angegebene Weise entdecken.

Zincum cyanatum.

(Zincum hydrocyanicum seu zooticum purum. Cyanzink, reines blausaures Zinkoxyd.)

Formel: ZnCy.

Bereitung. In eine frischbereitete Auflösung von 1 Theil des geschmolzenen Cyankaliums und 24 Theilen Wasser giesse man so lange eine Auflösung von reinem schwefelsaurem Zinkoxyd, bis der anfangs entstandene Niederschlag nicht wieder verschwindet, und in einer abfiltrirten Probe durch fernern Zusatz von Zinkvitriol keine Trübung mehr entsteht. Auf 1 Theil jenes Cyankaliums bedarf man etwas über 2 Theile Zinksalz; ein Ueberschuss des letztern schadet nicht. Den Niederschlag sammle man nach dem Absetzen auf einem Filter, wasche ihn mit reinem Wasser vollständig aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt etwas über die Hälfte des angewandten Cyankaliums (von 16 Theilen 9 Theile).

Man pflegt das vorstehende Präparat auch wohl durch Präcipitation des essigsauren Zinkoxyds mittelst reiner Blausäure darzustellen; die zuerst angegebene Methode ist aber bei weitem billiger.

Vorgang. Das geschmolzene Cyankalium (s. diesen Artikel) besteht aus 7 M.-G. Cyankalium und 3 M.-G. cyansaurem Kali, hat also die Formel 7 KCy + 3 (KO + CyO) und die Zahl (5705 + 3045 =) 8750. Kommt schwefelsaures Zinkoxyd in wässriger Auflösung damit zusammen, so schlägt sich bloss das Cyan des Cyankaliums mit dem Zink nieder und der Sauerstoff des Zinkoxyds tritt sammt der Schwefelsäure an das Kalium, während das cyansaure Kali nicht gefällt, ohne Zweifel aber ebenfalls in schwefelsaures Kali, und eine entsprechende Menge Zinkvitriol in lösliches cyansaures Zinkoxyd umgewandelt wird. Für den letztern Umstand (nämlich, dass auch cyansaures Zinkoxyd entsteht) spricht, ausser der gegründeten Vermuthung, die Thatsache, dass man bis zu dem Zeitpunkte, wo kein Niederschlag mehr erfolgt, weit mehr Zinkvitriol nöthig hat, als zur Bildung von Cyanzink erforderlich wäre. Die Zersetzung des Cyankaliums erfolgt also nicht in der Weise, dass sich zuerst bloss Cyanzink bildet, sondern mit jeder Portion des letztern entsteht zu gleicher Zeit eine entsprechende Portion cyansaures Zinkoxyd. Der Process lässt sich hiernach in folgendes Schema bringen:

1 M.-G. 7 KCy + 3 (KO + CyO) und 10 M.-G. ZnO + SO_3 + 7 HO bilden:

10 M.-G. KO + SO_3, 7 M.-G. ZnCy, 3 M.-G. ZnO + CyO und 70 M.-G. HO.

8750 Theile Cyankalium bedürfen mithin 17950 Theile Zinkvitriol oder 1 Theil des erstern etwas über 2 Theile. Aufgelöst bleiben, wie gesagt, das schwefelsaure Kali und das cyansaure Zinkoxyd, und werden durch Auswaschen entfernt. Wäre das geschmolzene Cyankalium reines Cyankalium, so müsste die Ausbeute am Cyanzink aus 16 Theilen über 14 Theile (statt 9 Th.) betragen. — Es ist weit sicherer, die Zinkvitriollösung zu der des Cyankaliums zu setzen, als umgekehrt zu verfahren, denn durch einen Ueberschuss des l e t z t e r n löst sich ein Theil des Cyanzinks wieder auf; daher löst sich auch der durch die ersten Portionen Zinkvitriol bewirkte Niederschlag beim Umrühren in dem noch frei vorhandenen Cyankalium wieder auf.

Wird zu einer Auflösung von essigsaurem Zinkoxyd Blausäure gesetzt, so schlägt sich Cyanzink nieder, und Essigsäure (nebst Wasser) wird frei.

1 M.-G. ZnO + $\bar{A}$ und 1 M.-G. HCy bilden:

1 M.-G. ZnCy, 1 M.-G. $\bar{A}$ und 1 M.-G. HO.

Schwefelsaures Zinkoxyd wird von der Blausäure nicht niedergeschlagen.

Prüfung. Das reine Cyanzink bildet ein schneeweisses, lockeres amorphes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. In einem Platinlöffel erhitzt, zersetzt es sich, ohne seine Form zu ändern, wird gelb und hinterlässt reines Zinkoxyd; geschieht die Erhitzung beim Abschluss der Luft, so färbt sich der Rückstand grauschwarz, und ist wahrscheinlich eine Verbindung von Zink und Kohlenstoff. In Wasser und Weingeist ist es unlöslich; das damit gekochte Wasser darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Salzsäure löst es in der Wärme leicht auf, und entbindet daraus Blausäure; kocht man länger, so verwandelt sich das Cyanzink vollständig in Chlorzink.

1 M.-G. ZnCy und 1 M.-G. HCl bilden:
1 M.-G. ZnCl und 1 M.-G. HCy.

Scheidet sich bei dieser Behandlung ein blaues Pulver ab, so enthielt das Cyanzink Cyaneisen, und beweist, dass entweder das Cyankalium oder der Zinkvitriol eisenhaltig waren. Auch in Aetzammoniak, sowie in Aetzkalilauge löst es sich vollständig auf.

Zincum cyanatum ferratum.

(Zincum ferro-hydrocyanicum seu ferro-borussicum. Cyaneisenzink, eisenblausaures Zinkoxyd.)

Formel: $(2\,KCy + FeCy) + 3\,(2\,ZnCy + FeCy) + 12\,HO$
$= 2$ M.-G. $(KCy + 3\,ZnCy) + 2\,FeCy + 6\,HO$.

Bereitung. 1 Theil reinen Zinkvitriol löse man in 24 Theilen Wasser auf, und setze so lange eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalz hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. 1 Theil Blutlaugensalz wird dazu ausreichen. Den Niederschlag wasche man sorgfältig aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Er wird dem Gewichte des angewandten Blutlaugensalzes fast gleichkommen.

Vorgang. Schwefelsaures Zinkoxyd zerlegt sich mit Kaliumeisencyanür in der Weise, dass der Sauerstoff des Zinkoxyds an das Kalium, und die Schwefelsäure an das neuentstandene Kali tritt, während sich das Zink mit dem Cyan des Cyankaliums ver-

bindet, und das Cyanzink, mit dem Cyaneisen des Kaliumeisencyanürs vereinigt, Cyaneisenzink bildet.

1 M.-G. 2 KCy + FeCy und 2 M.-G. ZnO + SO_3 bilden:

2 M.-G. KO + SO_3 und 1 M.-G. 2 ZnCy + FeCy.

Das Cyaneisenzink fällt aber unter diesen Umständen nicht als solches nieder, sondern vereinigt sich vorher zu 3 M.-G. mit 1 M.-G. Kaliumeisencyanür (und 12 M.-G. Wasser).

4 M.-G. 2 KCy + FeCy + 3 HO und 6 M.-G. ZnO + SO_3 + 7 HO bilden:

1 M.-G. (2 KCy + FeCy) + 3 (2 ZnCy + FeCy) + 12 HO, 6 M.-G. KO + SO_3 und 42 M.-G. HO.

Oder mit andern Worten: beim Zusammentreffen von Kaliumeisencyanür und schwefelsaurem Zinkoxyd werden in 2 M.-G. des erstern 3 M.-G. Cyankalium durch 3 M.-G. Cyanzink ersetzt.

2 M.-G. 2 KCy + FeCy + 3 HO und 3 M.-G. ZnO + SO_3 + 7 HO bilden:

1 M.-G. (KCy + 3 ZnCy) + 2 FeCy + 6 HO, 3 M.-G. KO + SO_3 und 21 M.-G. HO.

Mag man nun die eine oder die andere Formel als das rationelle Bild der Zusammensetzung des Niederschlags betrachten, so steht so viel fest, dass auf 3 M.-G. Zinkvitriol = 5385 Th. 2 M.-G. gelbes Blutlaugensalz = 5285 Theile erforderlich sind.

Prüfung. Das Cyaneisenzinkkalium ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich in seinem äussern Ansehen von dem vorigen Präparate höchstens dadurch unterscheidet, dass es nicht die blendende Weisse desselben hat. In einem Platinlöffel erhitzt, färbt es sich, ohne zu schmelzen, anfangs grauschwarz, wird aber nach und nach bräunlich und hinterlässt ein Gemenge von Eisenoxyd, Zinkoxyd und kohlensaurem Kali. An Wasser darf es nichts Lösliches abgeben. In Salzsäure löst es sich in der Wärme leicht und ohne Färbung auf; wird aber die Lösung eine Zeitlang gekocht, so färbt sie sich grünlich und lässt endlich Berlinerblau fallen. Durch das Kochen werden nämlich das Cyanzink und das Cyankalium unter Entwicklung von Blausäure in Chlormetalle verwandelt, während das Eisencyanür, noch Cyan aufnehmend, in Cyanürcyanid (Berlinerblau) übergeht. Aetzkalilauge löst es, gleich dem reinen Cyanzink, leicht und vollständig auf, nicht aber ätzendes Ammoniak.

Zincum oxydatum.

(*Flores zinci. Zinkoxyd*, *Zinkblumen.*)

Formel: ZnO.

Bereitung. a) *Auf trocknem Wege.* Eine beliebige Menge reines (destillirtes) Zink schütte man in einen hessischen Schmelztiegel, welcher nur zu $^1/_8$ davon angefüllt wird, setze den Tiegel in einen Windofen schräg und zwar so ein, dass der Boden auf einem Stück Ziegel, der auf dem Roste liegt, und der Rand auf dem Rande des Ofens ruht, und erhitze ihn durch Kohlenfeuer. Sobald das Zink geschmolzen und der Tiegel ins Glühen gekommen ist, ziehe man die auf dem flüssigen Zink befindliche graue Decke ab, worauf das Zink in Flamme ausbricht, und nehme nun mit Hülfe eines breiten eisernen Spatels das fortwährend sich bildende Oxyd weg, welches man zum Abkühlen auf einer eisernen oder kupfernen Platte ausbreitet. Wenn alles Zink verbrannt ist, bringe man eine neue Portion in den Tiegel und verfahre wie zuvor. Sämmtliches Zinkoxyd reibe man in einer porcellanenen Schale mit Wasser zum feinen Brei an, giesse denselben in einen gläsernen Cylinder, vermenge ihn mit noch mehr Wasser, lasse einige Minuten lang absetzen, giesse die trübe Flüssigkeit bis auf den grauweissen Satz in einen grössern Hafen, vermenge den grauweissen Satz abermals mit Wasser, giesse nach kurzer Ruhe ab, und wiederhole dieses Schlämmen, mit der Vorsicht, dass keine metallischen Theile mit ausgegossen werden, so oft, bis fast alles Oxyd entfernt ist. Die zusammengegossenen Flüssigkeiten lasse man vollständig absetzen, dekantire, sammle den Niederschlag auf Leinwand, presse ihn aus und trockne ihn in der Wärme. Die Ausbeute beträgt ohngefähr so viel, als Zink in Arbeit genommen wurde.

b) *Auf nassem Wege.* Eine beliebige Menge reines schwefelsaures Zinkoxyd löse man in seinem dreissigfachen Gewichte reinen heissen Wassers in einem Gefässe, welches nur zur Hälfte davon angefüllt wird, auf*) und

*) Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass das schwefelsaure Zinkoxyd nicht erst krystallisirt zu werden braucht, wenn man es bloss zum Zweck der Darstellung von Zinkoxyd (auf die in dem Artikel „Zinc. sulph." beschriebene Weise) aus dem metallischen Zink bereitet hat. Der gemeine Zinkvitriol (weisse Galitzenstein) darf in keinem Falle zur Darstellung des Zinkoxyds verwendet werden.

setze nach und nach so lange eine heisse concentrirte Auflösung von kohlensaurem Natron hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht. Gleiche Theile beider Salze im krystallisirten Zustande reichen zur gegenseitigen vollständigen Zersetzung hin. Den Niederschlag wasche man durch Absetzenlassen und Dekantiren so lange mit warmem Wasser aus, bis das Waschwasser durch Chlorbaryum keine merkliche Trübung mehr erleidet, sammle ihn in einem Spitzbeutel, presse und trockne ihn. Hierauf reibe man ihn fein, glühe ihn in einem hessischen Schmelztiegel so lange, bis eine herausgenommene und erkaltete Probe beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure kein Brausen mehr erzeugt, und bewahre ihn nach dem Erkalten in einem verschlossenen Glase auf. Von 16 Theilen Zinkvitriol erhält man ohngefähr 5 Theile Oxyd.

Vorgang. a) Das Zink schmilzt noch lange vor dem Glühen, bedeckt sich aber dabei zugleich mit einer grauen Haut, welche als eine Art Suboxyd angesehen werden kann. Wird die Hitze bis zum Glühen fortgesetzt, so bricht, wenn man jetzt die graue Decke hinwegnimmt, das flüssige Metall in eine bläulich weisse, stark leuchtende Flamme aus, deren Entstehung auf der nunmehr energischen Vereinigung des Zinks mit dem Sauerstoff der Luft, und deren starkes Leuchten auf der Gegenwart eines im glühenden Zustande befindlichen festen Körpers (des Zinkoxyds) beruht. Wird durch beständiges Entfernen des gebildeten Oxydes dem im glühenden Flusse befindlichen Metalle immer wieder der freie Zutritt der Luft geboten, so verwandelt sich nach und nach alles Metall in Oxyd. Bedient man sich, statt des destillirten, des käuflichen Zinks, so oxydiren sich auch die fremden Metalle, und man erhält ein unreines Präparat. Damit das Herausnehmen des Oxydes bequem geschehen kann, muss der Tiegel schräg im Ofen stehen. Ein kleiner Theil des Oxydes nimmt gleich bei seinem Entstehen eine so lockere Beschaffenheit an, dass er gleich Spinngeweben in die Luft zerstreut wird; dieses lockere Oxyd nannte man früher *Lana philosophica*. Beim Herausnehmen des Oxydes aus dem Tiegel ist es nicht zu vermeiden, dass ihm etwas Metall oder Suboxyd beigemengt bleibt, welche der vollständigen Oxydation entgangen waren. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, ist das Schlämmen vorgeschrieben; die metallischen Theile senken sich nämlich in dem Wasser früher zu Boden, als das leichtere Oxyd, und wiederholt man diese Behandlung mehrere Male, so gelingt es ziemlich vollständig, das Oxyd

von dem Metall zu trennen. Wegen des hiebei und während der Calcination durch Auffliegen der Lana philosophica stattfindenden Verlustes an Oxyd beträgt die Ausbeute nicht mehr als das verwendete Metall wog.

b) Schwefelsaures Zinkoxyd zersetzt sich mit kohlensaurem Natron und fällt als schneeweisses basisch kohlensaures Zinkoxyd nieder, während schwefelsaures Natron aufgelöst bleibt, und ein grosser Theil der Kohlensäure entweicht.

3 M.-G. $ZnO + SO_3 + 7\ HO$ und 3 M.-G. $NaO + CO_2 +$ 10 HO bilden:

1 M.-G. $3\ ZnO + CO_2 + 3\ HO$, 3 M.-G. $NaO + SO_3$, 2 M.-G. CO_2 und 48 M.-G. HO.

5385 Theile krystallisirter Zinkvitriol erfordern also 5364 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron. Statt der Soda könnte man sich auch des kohlensauren Kalis bedienen; allein das aus Weinstein bereitete Kali kommt zu theuer und das Potaschenkali enthält stets Kieselerde, die sich alsdann mit niederschlagen würde. Wegen des Entweichens von Kohlensäure darf das Präcipitirgefäss von der Vitriollauge nur zur Hälfte angefüllt und die Soda nur portionenweise hinzugesetzt werden. Sind die Auflösungen heiss, so hat diess den Vortheil, dass die Kohlensäure leichter fortgehen kann, und der Niederschlag nicht so voluminös als beim Niederschlagen in der Kälte, sondern compakter ausfällt, mithin sich leichter auswaschen lässt. Der gut ausgesüsste und getrocknete Niederschlag wird zur Austreibung der Kohlensäure und des Hydratwassers geglüht. Man thut wohl, die getrocknete Masse vor dem Eintragen in den Tiegel zum Pulver zu zerreiben, denn diess bedarf zur Ausglühung einer weit kürzern Zeit, als die ganzen Stücke. Bei der Prüfung auf Kohlensäure muss die zuvor erkaltete Probe in die Säure geschüttet und nicht umgekehrt verfahren werden, damit dieselbe sogleich mit einem Ueberschuss von Säure in Berührung kommt, was die Erkennung geringer Mengen von Kohlensäure augenfälliger macht. Kommt die Probe unmittelbar aus dem Tiegel, also glühend heiss, mit der Säure in Berührung, so entsteht, auch wenn keine Kohlensäure mehr zugegen ist, ein Zischen, was man leicht für ein Brausen halten könnte.

Die bei der Präcipitation des Zinkvitriols abfallenden Mutterlaugen enthalten eine geringe Menge Zinkoxyd aufgelöst, welches sich beim Verdunsten und Krystallisiren ziemlich vollständig aus-

scheidet und abfiltrirt werden kann. Doch sind die gewonnenen Glaubersalzkrystalle stets auf Zinkoxyd zu prüfen, bevor man sie in Gebrauch zieht; ihre Auflösung darf nämlich durch Schwefelammonium keine Trübung erleiden.

Der gemeine, aus den Zinkerzen auf Hüttenwerken bereitete Zinkvitriol eignet sich desshalb nicht zur Darstellung des reinen Zinkoxydes, weil er stets schwefelsaure Magnesia enthält, die nach dem oben gegebenen Verfahren mit niedergeschlagen wird. Die Möglichkeit, den Zinkvitriol von der Magnesia zu befreien, ist wohl vorhanden, allein das Zinkoxyd würde dadurch unverhältnissmässig vertheuert werden.

Prüfung. Das reine Zinkoxyd ist ein weisses (jedoch nicht schnee- sondern milchweisses) ziemlich lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver. An der Luft zieht es nach längerer Zeit etwas Kohlensäure an, muss daher in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. In der Rothglühhitze nimmt es, ohne sich zu verändern, eine citronengelbe Farbe an, die aber beim Erkalten wieder verschwindet. In noch stärkerer Hitze schmilzt es zu einem gelblichen Glase. Auf Kohle durch das Löthrohr erhitzt, reducirt es sich und verdampft vollständig; ein kleiner Theil oxydirt sich aber während des Verdampfens wieder und schlägt sich auf dem kältern Theil der Kohle als ein gelber, beim Erkalten weiss werdender Ring nieder.

In verdünnter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure löst es sich leicht und vollständig auf; entsteht dabei ein Brausen, so enthält es Kohlensäure. Eine graue Farbe (wie sie z. B. das auf trocknem Wege bereitete und nicht geschlämmte Oxyd besitzt) deutet auf eingemengte metallische Theile. An Wasser darf das Zinkoxyd nichts Lösliches abgeben; ersteres darf also, damit gekocht und abfiltrirt, beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Bleibt ein Rückstand, so übergiesse man denselben mit verdünnter Salpetersäure; ein dadurch erfolgendes Brausen beweist die Gegenwart von kohlensaurem Natron, welches nicht vollständig ausgewaschen war. In diesem Falle kommt also die Kohlensäure auf Rechnung des kohlensauren Natrons. Entwickelt das mit Wasser gekochte Zinkoxyd auf Zusatz von Säuren Kohlensäure, so ist kohlensaures Zinkoxyd vorhanden und das Präparat entweder nicht lange genug geglühet worden, oder dem Zutritt der Luft längere Zeit ausgesetzt gewesen.

Zu dieser letztern Kohlensäure-Entwicklung kann aber auch

kohlensaurer Kalk oder Magnesia Anlass geben, wenn nämlich beim Präcipitiren des Zinkvitriols, statt reinen Wassers, Brunnenwasser angewandt war. Um diese beiden alkalischen Erden nachzuweisen, übersättige man die salpetersaure Lösung des Zinkoxyds mit Ammoniak, präcipitire das Zink mit Schwefelammonium, filtrire, koche das Filtrat zur Austreibung des überschüssig zugesetzten Schwefelammoniums, und setze oxalsaures Ammoniak hinzu. Entsteht dadurch eine Trübung, so ist Kalk, und erfolgt, nach Abscheidung des Kalks, durch phosphorsaures Ammoniak ein Gleiches, so ist Magnesia vorhanden.

Giebt der beim Verdunsten des mit Zinkoxyd gekochten Wassers gebliebene Rückstand, nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure, auf Zusatz von salpetersaurem Baryt eine Trübung, so hängt dem Zinkoxyde schwefelsaures Natron an. In neuester Zeit ist das käufliche Zinkoxyd auch mit einem schwefelsauren Salze verfälscht angetroffen worden, nämlich mit gebranntem Alaun; dieser giebt sich schon dadurch zu erkennen, dass das mit dem Präparate gekochte Wasser einen süsslich zusammenziehenden Geschmack besitzt. In der Abkochung erzeugt dann Barytsalz einen weissen, in Säuren unlöslichen, Ammoniak einen weissen, in Ammoniak unlöslichen, aber in Kalilauge löslichen, sowie mit Kobaltsolution vor dem Löthrohre auf Kohle schön blau werdenden Niederschlag. Zeigt das mit Wasser gekochte und in Salpetersäure gelöste Zinkoxyd auf Zusatz von Barytsalz einen Gehalt von Schwefelsäure, so rührt diese von (in Wasser unlöslichem) basisch schwefelsaurem Zinkoxyde her, was sich bei unvollständiger Fällung des Zinkvitriols mit kohlensaurem Natron bildet. Hinterlässt das Zinkoxyd beim Auflösen in Salpetersäure einen weissen Rückstand, der in Aetzkalilauge löslich ist, und aus dieser Lösung durch Uebersättigen mit Säure wieder niedergeschlagen wird, so besteht er aus Kieselerde; und giebt der weisse Rückstand durch Glühen mit kohlensaurem Natron auf Kohle vor dem Löthrohre ein dehnbares Metallkorn, so enthält er Zinnoxyd. Eisenoxyd giebt sich schon dadurch zu erkennen, dass das geglühete Zinkoxyd nach dem Erkalten einen Stich ins Gelbe oder Gelbliche behält; in der salpetersauren Lösung entsteht dann auch durch Schwefelcyankalium eine rothe Färbung. Blei, Kupfer und Cadmium ermittelt man auf die in dem Artikel „Zincum purum" beschriebene Weise. Arsen kann in dem geglüheten Zinkoxyde nicht enthalten seyn.

Was die Entdeckung des Mangans betrifft, so verweise ich gleichfalls auf den Artikel „Zinc. purum."

Zincum oxydatum aceticum.

(Essigsaures Zinkoxyd.)

Formel: $ZnO + \bar{A} + 3\,HO$.

Bereitung. In einen gläsernen Kolben schütte man 2 Theile trocknes kohlensaures Zinkoxyd und setze unter gleichzeitiger Erwärmung nach und nach so lange concentrirte Essigsäure hinzu, bis vollständige Auflösung erfolgt ist. 5 Theile Säure von 1,045 spec. Gewicht werden dazu ausreichen. Die Lösung filtrire man noch warm und stelle sie in die Kälte. Nach 1 — 2tägiger Ruhe giesse man die über den Krystallen befindliche Lauge ab und verdunste sie zur fernern Gewinnung von Krystallen. Sämmtliches Salz trockne man auf Druckpapier ausgebreitet bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft. Es wird beinahe doppelt so viel wiegen, als kohlensaures Zinkoxyd in Arbeit genommen war.

Vorgang. Das durch Präcipitation von Zinkoxydsalzen mit kohlensaurem Natron bereitete kohlensaure Zinkoxyd haben wir bereits aus den Artikeln „Zinc. chloratum und oxydatum" als eine Verbindung von 3 M.-G. Zinkoxyd, 1 M.-G. Kohlensäure und 3 M.-G. Wasser kennen gelernt. Kommt dazu Essigsäure, so löst sich das Zinkoxyd auf die Kohlensäure entweicht.

1 M.-G. $3\,ZnO + CO_2 + 3\,HO$, 3 M.-G. $\bar{A}$ und 6 M.-G. HO bilden:

3 M.-G. $ZnO + \bar{A} + 3\,HO$ und 1 M.-G. CO_2.

2134 Theile kohlensaures Zinkoxyd bedürfen also 1914 Th. wasserfreie oder 5316 Theile wasserhaltige Essigsäure von 1,045 spec. Gew. (worin 64 Proc. Wasser). Die Einwirkung der Säure muss durch gelinde Wärme unterstützt werden.

Prüfung. Das essigsaure Zinkoxyd krystallisirt in ansehnlichen, weissen, seidenglänzenden, schiefen rhombischen Tafeln, welche schwach nach Essigsäure riechen und einen herbsalzigen, eckelhaften Geschmack besitzen. An der Luft verändert es sich nicht, verwittert höchstens ein wenig an der Oberfläche; in der Hitze schmilzt es, verliert sein Wasser, färbt sich dann schwarz und

entwickelt brenzliche Produkte; das Zinkoxyd wird zu gleicher Zeit reducirt, bricht beim Zutritt der Luft in eine bläulichweisse Flamme aus und verbrennt zu Oxyd. Es löst sich im Wasser und Weingeist; vom Wasser bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur 3 Theile, im Kochen $^1/_2$ Theil, vom 80procentigen Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur 30 Theile, im Kochen 1 Theil; die Lösungen reagiren sauer. Etwaige Verunreinigungen mit andern Metallen u. s. w. können, wie bei Zincum chloratum, Chlorverbindungen durch essigsaures Silber nachgewiesen werden.

Zincum oxydatum sulphuricum.

(*Vitriolum zinci*, *Vitriolum album. Schwefelsaures Zinkoxyd*, *Zinkvitriol*, *weisser Vitriol*, *weisser Galitzenstein.*)

Formel: $ZnO + SO_3 + 7\ HO$.

Bereitung. In einem bleiernen Kessel mische man 3 Theile concentrirte (englische) Schwefelsäure mit 15 Theilen Wasser, setze, während die Mischung noch warm ist, 2 Theile zerkleinertes käufliches Zink hinzu, und lasse das Ganze unter öfterm Umrühren mit einem porcellanenen oder hölzernen Spatel bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage hindurch stehen. Jetzt erhitze man den Kessel durch ein mässiges Kohlenfeuer so lange, bis keine merkliche Einwirkung der Säure mehr wahrzunehmen ist, lege in die Auflösung wiederum $^1/_8$ vom Gewichte des bereits verbrauchten Zinks, fahre mit der Digestion noch 1—2 Tage fort, und filtrire warm. Das Filtrat verdünne man in einer Flasche mit so viel Wasser, dass es 32 Theile beträgt, wiege 2 Theile davon ab, präcipitire diese mit kohlensaurem Natron, wobei ein bedeutender Ueberschuss des letztern zu vermeiden ist, giesse den weissen ausgewaschenen Brei zu den übrigen 30 Theilen des Filtrats, und leite in diese trübe Flüssigkeit so lange Chlorgas, bis sie deutlich danach riecht. Zur Entwicklung des Chlors sind auf 2 Theile Zink nur $^1/_8$ Theil Braunstein und $^3/_8$ Theile Salzsäure erforderlich. Nachdem die mit Chlorgas gesättigte Flüssigkeit 1 Tag hindurch unter öfterm Umschütteln gestanden hat, filtrire man eine Probe davon ab, verdünne dieselbe mit Wasser und setze eine Auflösung von Gerbesäure hinzu; entsteht dadurch keine Veränderung (keine

violette Färbung oder Fällung), so filtrire man das Ganze. Sollte dagegen (was indessen kaum eintreten dürfte) Gerbesäure die besagte Veränderung hervorbringen, so muss noch ein wenig kohlensaure Natronlösung hinzugefügt und die Digestion mit dem dadurch entstandenen Niederschlage noch 1 Tag lang fortgesetzt werden — kurz so lange, bis Gerbesäure sich indifferent zeigt. Die gereinigte Solution befördere man durch Verdunsten in einer porcellanenen Schale zur Krystallisation, die Krystalle trockne man auf Druckpapier bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft und bewahre sie an einem kühlen Orte auf, die letzte Mutterlauge aber giesse man weg. Man bekommt von 2 Theilen Zink gegen 8 Theile krystallisirten Vitriol.

Statt der reinen concentrirten Schwefelsäure kann man sich mit demselben Erfolge des **Rückstandes von der Destillation des Aethers** zum Auflösen des Zinks bedienen; man verdünnt ihn gleichfalls vorher mit Wasser, nimmt aber von letzterm nicht das Fünffache, denn 5 Theile Aetherrückstand sind an Stärke nur ohngefähr 3 Th. conc. Schwefelsäure gleich, sondern bloss soviel, dass das specifische Gewicht der verdünnten Schwefelsäure (1,125) erreicht wird. Immerhin ist aber auch hier dahin zu sehen, dass nach beendigter Gasentwicklung, d. h. nachdem alle Säure an das Zink gebunden ist, noch eine Portion metallisches Zink im Ueberschuss bleibt.

Den gemeinen Zinkvitriol zu reinigen, ist kostspieliger als die Darstellung aus dem Metalle und daher schon aus diesem Grunde nicht zu empfehlen.

Vorgang. Verdünnte Schwefelsäure löst das Zink unter Entwicklung von Wasserstoffgas leicht auf; der Wasserstoff tritt in Folge der Zersetzung von Wasser auf, dessen Sauerstoff das Metall in Oxyd verwandelt, welches letztere sich nun an die Schwefelsäure bindet und, mit einer gewissen Portion Wasser, den Zinkvitriol bildet.

1 M.-G. Zn, 1 M.-G. $SO_3 + HO$ und 7 M.-G. HO bilden:
1 M.-G. $ZnO + SO_3 + 7\ HO$ und 1 M.-G. H.

407 Theile Zink bedürfen also, abgesehen von dem zur Verdünnung nothwendigen Wasser, 613 Theile Schwefelsäurehydrat. Der grösste Theil des Zinks löst sich schon in der Kälte auf und der Rest verschwindet bei der nachherigen warmen Digestion. Das dabei entweichende Gas besitzt einen stinkenden Geruch, der dem reinen Wasserstoff nicht zukommt, sondern hauptsächlich von

Kohlenwasserstoff (CH_2), entstanden durch die Vereinigung eines Theils Wasserstoff mit dem im Zink stets vorhandenen (chemisch gebundenen) Kohlenstoff, herrührt. Sollte Schwefel oder Arsen im Zink seyn, so entweichen diese gleichfalls gasförmig mit dem Wasserstoff. Ein Theil Kohlenstoff findet sich aber, wie im Eisen, auch im Zink gewöhnlich nur mechanisch eingemengt, und dieser vereinigt sich nicht mit dem Wasserstoff, sondern scheidet sich als ein schwärzliches Pulver aus. Die Menge des auftretenden Kohlenwasserstoffs ist bedeutender, wenn man, statt reiner Schwefelsäure, den Aetherrückstand anwendet; denn dieser enthält eine kohlige Materie aufgelöst (und verdankt ihr seine bräunliche Farbe), welche gleichfalls ihren Kohlenstoff an den Wasserstoff abgiebt, wodurch zu gleicher Zeit eine vollständige Entfärbung der Säure bewirkt wird. Mit dem Zink lösen sich auch die übrigen, fremden Metalle auf, schlagen sich aber, mit Ausnahme des Eisens und Mangans, wiederum und zwar metallisch (als ein grauschwarzes Pulver) nieder, wenn die Auflösung mit überschüssigem Zink digerirt wird; eine entsprechende Quantität Zink tritt dafür an deren Stelle an die Säure. Der Niederschlag kann also, ausser mechanisch dem Zink eingemengtem Kohlenstoff, Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn, vielleicht auch Arsen enthalten. Diese elektrochemische Wirkung des Zinks auf die genannten Metalle muss durch fleissiges Umrühren und durch Wärme unterstützt werden. Die Fällung eines kleinen Theils der Solution mit Soda hat zum Zweck, etwas kohlensaures Zinkoxyd (s. Zinc. chloratum) zu bilden. Der Niederschlag könnte auch dadurch erzeugt werden, dass man dieselbe Menge Soda unmittelbar zu der ganzen Auflösung setzt, allein dann bekommt derselbe nicht die nöthige Lockerheit, sondern fällt in zusammenhängenden Klumpen heraus. Das ausgeschiedene kohlensaure Zinkoxyd soll dazu dienen, das Eisen zu entfernen; damit diess möglich werde, muss sich das Eisen auf der höchsten Oxydationsstufe befinden, denn das Eisenoxydul wird aus seinen Lösungen durch das Zinkoxyd nicht verdrängt. Das im Zink enthaltene Eisen war aber durch das Auflösen in verdünnter Schwefelsäure nur in Oxydul verwandelt worden; durch die oben vorgeschriebene Behandlung mit Chlor geht es in Oxyd (oder richtiger: in Oxyd und Chlorid) über.

6 M.-G. $FeO + SO_3$ und 3 M.-G. Cl bilden:

2 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\ SO_3$ und 1 M.-G. Fe_2Cl_3;

und fällt nun durch die Einwirkung des frei vorhandenen kohlen-

sauren Zinkoxyds, dessen Base eine grössere Verwandtschaft zur Schwefelsäure und zum Chlor hat, als das Eisenoxyd, als Oxyd (Hydrat) nieder, während die Kohlensäure entweicht.

2 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\ SO_3$, 1 M.-G. Fe_2Cl_3 und
3 M.-G. $3\ ZnO + CO_2 + 3\ HO$ bilden:
6 M.-G. $ZnO + SO_3$, 3 M.-G. $ZnCl$, 3 M.-G. $Fe_2O_3 + 3\ HO$
und 3 M.-G. CO_2.

Ein Theil des Eisenoxyds scheidet sich schon während des Einleitens des Chlorgases, und der Rest nach mehrstündigem Stehen vollständig ab, der anfangs weisse Niederschlag verwandelt sich also allmählig in einen mehr oder weniger braunen. Man verliert allerdings durch diese Behandlung etwas Zinkoxyd, denn begreiflicherweise muss, um alles Eisen zu entfernen, ein Ueberschuss des erstern vorhanden seyn, doch ist der Verlust so unbedeutend, dass er mit der Bequemlichkeit und Zweckmässigkeit des Verfahrens nicht in Vergleich gestellt werden kann. Durch die Prüfung mit Gerbesäure erfährt man, ob sich alles Eisen niedergeschlagen hat. Das nun in der eisenfreien Solution etwa noch enthaltene Mangan, welches nach dem vorgeschriebenen Verfahren nicht niedergeschlagen, und überhaupt nicht leicht vom Zinke vollständig getrennt werden kann, geht beim Krystallisiren des Salzes nebst dem vorhandenen Chlorzink, in die letzte Mutterlauge über, welche daher wegzugiessen ist.

Prüfung. Der reine Zinkvitriol bildet farblose, gerade rhombische Säulen, welche geruchlos sind und einen scharf salzigen, herben, eckelhaften Geschmack besitzen. An der Luft verwittert er ein wenig, in der Wärme schmilzt er, verliert sein Wasser, wird wiederum trocken und giebt in der Glühhitze nach und nach alle Säure ab, so dass endlich reines Zinkoxyd zurück bleibt; doch ist zur Austreibung der letzten Antheile Säure ein starkes und anhaltendes Glühen erforderlich. Er löst sich in $2^1/_3$ Theilen kaltem und in kaum gleichen Theilen kochendem Wasser, nicht in Weingeist, auf; die Lösung reagirt sauer. Verunreinigungen mit Eisen, Cadmium, Kupfer, Zinn und Mangan können auf die in dem Artikel „Zincum chloratum", Kalk, Magnesia (von letzterer ist der gemeine Zinkvitriol nie frei) auf die in dem Artikel „Zincum oxydat." angegebene Weise ermittelt werden. Salzsaure Salze entdeckt das schwefelsaure Silber. Arsen kann in dem krystallisirten Salze, dessgleichen Blei schon wegen der Gegenwart der Schwefelsäure, nicht vorhanden seyn.

In Bezug auf die Nachweisung des Eisens ist zu bemerken, dass die reine schwefelsaure Zinklösung durch Gerbesäure keine Trübung erleidet, es also nicht, wie beim essigsauren und salzsauren Zink, nöthig wird, mit Essigsäure anzusäuern.

Zincum oxydatum valerianicum.

(Baldriansaures Zinkoxyd.)

Formel des wasserfreien: $ZnO + C_{10}H_9O_3 = ZnO + \overline{Va}$.

Formel des wasserhaltigen: $ZnO + C_{10}H_9O_3 + 12\,HO =$
$ZnO + \overline{Va} + 12\,HO$.

Bereitung. 1 Theil reine Baldriansäure (das dreifache Hydrat) löse man in einem gläsernen Kolben in 90 Theilen Wasser auf, setze $^1/_2$ Theil kohlensaures Zinkoxyd (am besten im frischgefällten, noch feuchten Zustande, wobei das anhängende Wasser mit in Anschlag zu bringen, und zugleich zu berücksichtigen ist, dass 15 Theile krystallisirter Zinkvitriol ohngefähr 6 Theilen basisch kohlensaurem Zinkoxyde entsprechen, s. Zincum oxydat. alb.) hinzu, digerire einige Stunden lang bei ganz gelinder Wärme im Sandbade, filtrire nach vollständigem Wiedererkalten und dampfe das Filtrat in gelinder Wärme zur Hälfte ab. Das dadurch ausgeschiedene Salz trenne man durch Koliren von der noch warmen Lauge, und verdunste letztere weiter. Sämmtliches Salz trockne man in gelinder Wärme. Es wird etwas über 1 Theil wiegen.

Das wasserhaltige Salz erhält man, wenn man das frisch gefällte und gewaschene kohlensaure Zinkoxyd nur mit so viel Wasser anrührt, dass ein dünner Brei entsteht, dann die reine Baldriansäure im oben angegebenen Verhältnisse und ohne weitern Zusatz von Wasser hinzumischt, und die Masse bei ganz gelinder Wärme austrocknet.

Vorgang. Das kohlensaure Zinkoxyd wird, besonders wenn es frisch gefällt ist, von einer wässrigen Lösung der Baldriansäure leicht aufgenommen, und in neutrales baldriansaures Zinkoxyd verwandelt; die Kohlensäure entweicht.

1 M.-G. $3\,ZnO + CO_2 + 3\,HO$ und 3 M.-G. $\overline{Va} + 3\,HO$ bilden:

3 M.-G. $ZnO + \overline{Va}$, 12 M.-G. HO und 1 M.-G. CO_2.

2134 Theile basisch kohlensaures Zinkoxyd bedürfen mithin 4500 Theile des dreifachen Hydrats der Säure. Die gegenseitige Einwirkung wird durch gelindes Erwärmen befördert; starkes Erhitzen ist überflüssig, ja selbst nachtheilig, weil sich dadurch wieder ein Theil des entstandenen Salzes ausscheidet, denn dasselbe löst sich in kaltem Wasser leichter auf als in heissem. Aus diesem Grunde muss man gleich so viel Wasser anwenden, als das Salz zur Auflösung in der Kälte bedarf; und aus demselben Grunde kann das Salz nicht durch Abkühlen der heissen Solution, sondern nur durch Abdampfen, in trockner Form erhalten werden. Es leuchtet nun ferner ein, warum es besser ist, das durch Verdampfen ausgeschiedene Salz von der *noch warmen* Mutterlauge zu trennen, als letztere erst erkalten zu lassen. Lässt man die Lauge während des Abdampfens kochen, so bekommt man nicht alles Salz in einem schönen lockern Zustande, sondern ein Theil desselben hängt sich fest an den Boden der Schale.

Prüfung. Das wasserfreie baldriansaure Zinkoxyd krystallisirt in schneeweissen, perlmutterglänzenden, äusserst leichten, der Boraxsäure ähnlichen Blättchen, riecht schwach nach der Säure und besitzt einen herben, metallischen, zugleich an Baldrian erinnernden Geschmack. In der Hitze schmilzt es, entwickelt dicke weisse Dämpfe, entzündet sich dann, brennt mit bläulich-weisser Flamme, und hinterlässt endlich reines Zinkoxyd, doch nicht die ganze Menge, denn ein Theil davon wird während des Brennens mit fortgerissen. Die Farbe der Flamme rührt vom Zink her, welches sich erst durch den aus der Baldriansäure geschiedenen Kohlenstoff reducirt und dann durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydirt (verbrennt). Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 90 Theilen Wasser und in 60 Theilen Weingeist von 80%; die Lösungen reagiren sauer, werden beim Erwärmen trübe, aber in der Kälte wieder klar. Kalter Aether nimmt zwar nur $^1/_{500}$, kochender hingegen schon $^1/_{20}$ auf.

Das wasserhaltige Salz ist im Ansehen nicht von dem wasserfreien zu unterscheiden. Bei 100° verliert es sein Wasser gänzlich und wird dadurch um 44 Proc. leichter. Es löst sich schon in 44 Theilen kalten Wassers; dampft man diese Lösung durch Kochen ein, so krystallisirt wasserfreies Salz heraus.

Zirconium oxydatum.

(Zirconia. Zirkoniumoxyd, Zirkonerde.)

Formel des wasserfreien: Zr_2O_3.

Formel des wasserhaltigen: $2\ Zr_2O_3 + 3\ HO$.

Bereitung. Aus dem Hyacinth. 3 Theile feinpräparirten und geschlämmten Hyacinth vermenge man innig mit 9 Theilen kohlensaurem Kali, setze das Gemenge in einem Platintiegel einer einstündigen schwachen Rothglühhitze aus, lasse erkalten, bilde hierauf in der Mitte der Masse eine tiefe Grube, ohne jedoch das Metall zu entblössen, lege in dieselbe 6 Theile geschmolzenes und zerriebenes Kalihydrat, stelle den Tiegel wiederum in's Feuer und unterhalte eine mehrstündige starke Rothglühhitze. Nach dem Erkalten leere man den Tiegel in eine geräumige porcellanene Schale aus, übergiesse die Masse mit ihrem sechsfachen Gewichte Wasser, erhitze unter beständigem Umrühren zum Kochen, übersättige mit concentrirter Schwefelsäure und dampfe zur Trockne ab. Die trockne Masse weiche man in kochendem Wasser auf, filtrire, wasche den Rückstand vollständig aus, und präcipitire die vereinigten Filtrate durch Aetzammoniak im Ueberschuss. Den dadurch erhaltenen Niederschlag sammle man auf einem Filter, wasche ihn so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser durch Chlorbaryum keine Trübung mehr erleidet, und löse ihn hierauf noch feucht in kalter concentrirter Salzsäure auf. Der salzsauren Lösung setze man so viel reine Weinsteinsäure hinzu, bis durch Ammoniak kein Niederschlag mehr entsteht, übersättige dann mit Ammoniak, präcipitire mit Schwefelammonium, filtrire, nachdem sich der schwarze Niederschlag gesetzt hat, wasche letztern unter möglichster Abhaltung der Luft mit Schwefelammonium haltigem Wasser aus, dampfe die abfiltrirte Flüssigkeit sammt den Waschwässern in einer porcellanenen Schale zur Trockne ab, und glühe die trockne Salzmasse so lange in einem offnen Platintiegel, bis alle kohligen Theile verbrannt sind. Der Rückstand ist die reine Zirkonerde und beträgt von 3 Theilen Hyacinth $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Theile. — Um die so dargestellte Erde wieder in Säuren löslich zu machen, koche man sie in einer platinenen oder porcellanenen Schale mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure, welche zuvor mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden ist, $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde

oder überhaupt so lange, bis vollständige Auflösung erfolgt ist, verdünne die Solution mit viel Wasser, filtrire und präcipitire sie mit Aetzammoniak. Den Niederschlag wasche man mit kaltem Wasser aus, und trockne ihn ohne Anwendung künstlicher Wärme.

Vorgang. Der Hyacinth ist basisch kieselsaure Zirkonerde $= Zr_2O_3 + SiO_3$, enthält aber stets noch Eisenoxyd und Manganoxyd, und verdankt diesen seine röthlichbraune oder violette Farbe. Kohlensaures Kali ist nicht im Stande, ihn in der Glühhitze zu zerlegen, sondern nur das ätzende Kali. Platinene Gefässe werden aber vom ätzenden Kali angegriffen; man müsste sich daher silberner Gefässe bedienen, allein ihrem Gebrauche steht wiederum die Schmelzbarkeit dieses Metalles im Wege. Berzelius hat diesen Uebelstand dadurch zu beseitigen gesucht, dass er das Mineral in einem platinenen Tiegel erst mit kohlensaurem Kali eine Zeit lang erhitzt, und dann in die Mitte der Masse eine angemessene Quantität Aetzkali bringt; letzteres gelangt dadurch erst nach und nach zu den Wänden des Tiegels, wirkt aber auf diesem Wege schon auf die Kieselverbindung und verliert dadurch (d. i. durch die Vereinigung mit der Kieselerde) einen grossen Theil seiner ätzenden (das Platin angreifenden) Kraft. Ich habe mich von der Zweckmässigkeit dieses Verfahrens überzeugt, und kann es daher auch Andern empfehlen; nur muss das Aetzkali in noch einmal so grosser Menge angewandt werden, als das Gewicht des Minerals beträgt, obgleich dadurch auf 1 M.-G. Hyacinth = 1717 mehr als 4 M.-G. Kalihydrat ($KO + HO = 702$) kommen. Eine zweite, unerlässliche Bedingung der vollständigen Aufschliessung ist die feine Vertheilung; blosses Präpariren reicht nicht hin, sondern das Präparirte muss noch geschlämmt werden. — Die geglühete Masse, im Wesentlichen ein Gemenge von Zirkonerde, kieselsaurem Kali, freiem und kohlensaurem Kali, sieht wegen des durch Einwirkung des Kalis auf das Manganoxyd, unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, gebildeten mangansauren Kalis grün aus, und enthält ausserdem noch das Eisenoxyd. Durch Uebersättigen mit Schwefelsäure entstehen: schwefelsaures Kali, schwefelsaure Zirkonerde, schwefelsaures Manganoxydul (die Mangansäure zerfällt nämlich in Oxydul und Sauerstoff) und schwefelsaures Eisenoxyd, und die Kieselerde scheidet sich als eine voluminöse Masse aus. Ein kleiner Theil Kieselerde bleibt aber aufgelöst, und um auch diesen

zu beseitigen, muss die saure Lauge zur Trockne abgedampft werden. Bei diesem Abdampfen zur Trockne geht nicht bloss jener Theil Kieselerde, sondern auch ein Theil des schwefelsauren Eisenoxyds, zumal wenn die Hitze gegen das Ende hin etwas stark war, in den unlöslichen Zustand über. Indessen löst sich doch, beim Behandeln des trocknen Salzes mit Wasser, neben dem schwefelsauren Kali, der schwefelsauren Zirkonerde und dem schwefelsauren Manganoxydul, der grösste Theil des schwefelsauren Eisenoxyds wieder mit auf; das Unlösliche (die ganze Menge der Kieselerde und etwas basisch-schwefelsaures Eisenoxyd) trennt man durch Filtriren. Bedient man sich zum Uebersättigen der geglüheten Masse, statt der Schwefelsäure, der Salzsäure, so werden die Basen zwar ebenfalls in auflösliche Salze verwandelt, allein beim Eindampfen dieser Lösung zersetzt sich das Chlorzirkonium, fällt als ein basisches Salz grösstentheils zu Boden und löst sich hernach selbst in einem grossen Ueberschusse von Salzsäure nur schwierig wieder auf. Diesen Uebelstand umgeht man bei Anwendung der Schwefelsäure. Man darf vor der Sättigung mit Schwefelsäure, die geglühete Masse nicht erst mit Wasser auswaschen, in der Absicht, das meiste Kali zu entfernen; denn man würde dadurch einen Theil der Zirkonerde (welcher sich in dem vorhandenen kohlensauren Kali auflöst) verlieren. Aus der filtrirten Lösung schlägt Ammoniak die Zirkonerde, das Eisenoxyd und den grössten Theil des Manganoxyduls als Hydrate nieder; dieser Niederschlag muss desshalb mit kaltem Wasser gewaschen werden, weil heisses die Zirkonerde in einen (compakten) Zustand versetzt, in welchem sie von der Salzsäure nicht mehr vollständig aufgelöst wird. Warum der Niederschlag nur mit kalter Salzsäure zu behandeln ist, erhellet aus den vorhin mitgetheilten Gründen. Zur Trennung des Eisens und Mangans von der Zirkonerde wird die salzsaure Lösung, nachdem sie mit einer hinreichenden Menge Weinsteinsäure versetzt ist, erst mit Ammoniak übersättigt (wodurch nun, wegen Anwesenheit einer fixen organischen Säure, kein Niederschlag entsteht) und dann mit Schwefelammonium präcipitirt. Die Zirkonerde bleibt dabei vollständig aufgelöst. Damit sich die niedergeschlagenen Schwefelmetalle beim Auswaschen nicht zersetzen (oxydiren, in welchem Falle sie wieder aufgelöst werden würden), muss das Waschwasser stets etwas Schwefelammonium enthalten. Beim Abdampfen der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit entweicht

das überschüssig zugesetzte Schwefelammonium und Ammoniak, im Rückstande aber bleibt weinsteinsaure Zirkonerde, weinsteinsaures Ammoniak und salzsaures Ammoniak. Durch Glühen wird die Weinsteinsäure zerstört, Ammoniak nebst salzsaurem Ammoniak ausgetrieben und die Zirkonerde rein zurückgelassen.

Die Zirkonerde ist in diesem Zustande in Salzsäure sowie in Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure unlöslich; dagegen wird sie von kochender concentrirter Schwefelsäure, die auch, ohne Nachtheil für den vorliegenden Zweck, mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnt seyn kann, aufgenommen. Präcipitirt man sie aus dieser, mit Wasser verdünnten, Lösung durch Ammoniak, so erhält man das Hydrat ($2\ Zr_2O_3 + 3\ HO$), welches sich, wenn man die Vorsicht gebraucht, mit kaltem Wasser zu waschen und ohne Anwendung einer höhern Temperatur zu trocknen, in verdünnten Säuren leicht auflöst.

Um die Zirkonerde von dem Eisen zu trennen, hat man auch empfohlen, den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag mit einer Auflösung von Oxalsäure zu behandeln, welche nur das Eisen auflösen würde; allein die Oxalsäure löst, wie ich mich überzeugt habe, auch Zirkonerde auf. Ebenso ist die Abscheidung der Erde durch schwefelsaures Kali mit Verlust verbunden, denn das dabei entstehende Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Zirkonerde wird von schwefelsaurer Kalilösung etwas aufgenommen.

Prüfung. Die reine geglühete Zirkonerde bildet ein feines, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, im Hydratzustande graue, horn- oder gummiartige Stücke, die zerrieben ein ziemlich weisses Pulver geben. Durch Glühen erleidet sie keine Veränderung, leuchtet aber dabei stark. Als Hydrat löst sie sich, wenn bei dessen Bereitung jede Erwärmung vermieden wurde, in verdünnten Säuren auf; die Auflösungen besitzen einen zusammenziehenden, sauren Geschmack, reagiren stark sauer, färben aber das Curcumapapier braun; die salzsaure trübt sich beim Erhitzen, und lässt den grössten Theil der Erde als basisches Chlorid fallen. Aetzendes Kali und Ammoniak präcipitiren die Zirkonerde vollständig, kohlensaures Kali, noch mehr aber kohlensaures Ammoniak im grossen Uebermaasse lösen den Niederschlag wieder auf. Die geglühete Erde ist unlöslich in verdünnten Säuren und kohlensauren Alkalien, löst sich aber in heisser concentrirter Schwefelsäure; diese Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser nicht

zersetzt. Ist sie nicht vollständig, sondern scheidet sich daraus ein weisses Pulver, welches dagegen von Aetzkalilauge aufgenommen wird, so ist Kieselerde zugegen. Eine gelbliche oder röthliche Farbe des Präparats zeigt Eisenoxyd an.

Register.

I.

Lateinisches.

A.

Seite

Acetonum 9
Acetum concentratum . . . 12
„ plumbicum 627
„ saturninum 627
Acidum aceticum concentratum 12
„ „ crystallisatum 19
„ „ glaciale . . 19
„ amarum 31
„ arsenicicum 22
„ benzoicum 24
„ boracicum 27
„ borussicum 51
„ butyricum 29
„ carbazoticum 31
„ chromicum 33
„ columbicum 126
„ formicicum 35
„ gallicum 38
„ hydrochloricum . . . 40
„ hydrocyanicum . . . 51
„ hydrofluoricum . . . 60
„ hydrojodicum . . . 62
„ hydrothionicum . . . 64
„ lacticum 67
„ meconicum 74
„ molybdaenicum . . . 76
„ muriaticum 40
„ muriaticum oxygenatum 292
„ nitricum 80
„ oxalicum 87
„ phosphoricum anhydricum 101
„ phosphoricum glaciale . 92

Seite

Acidum phosphoricum purum liquidum 93
„ silicico-hydrofluoricum 103
„ stibicum 106
„ succinicum 109
„ sulphuricum purum . 114
„ „ rectificatum 114
„ sulphurosum 119
„ superchloricum . . . 120
„ tannicum 122
„ tanningenicum . . . 124
„ tantalicum 126
„ tartaricum 128
„ titanicum 131
„ uricum 133
„ valerianicum 134
„ wolframicum 142
Aerugo crystallisata 310
„ depurata 310
Aether aceticus 154
„ muriaticus 157
„ „ alkoholatus 159
„ nitricus 160
„ nitrosus 160
„ „ alkoholatus . 162
„ purus 144
„ „ alkoholatus . . 152
„ „ „ ferratus 152
„ „ phosphoratus . . 154
„ sulphuricus 144
„ „ phosphoratus 154
Aethiops antimonialis 423
„ martialis 355
„ mineralis 421

Seite

Aldehydum 164
Alkargenum 169
Alkarsinum 166
Alkohol absolutum 170
„ dehydrogenatum . . . 164
„ purum 170
„ sulphuris 277
Althaeinum 218
Alumina pura 174
„ sulphurica 176
Aluminium oxydatum 174
„ „ sulphuricum 176
Ammoniacum causticum aquosum 177
Ammonium carbonicum . . . 191
„ causticum . . . 177
„ chloratum depuratum 182
„ „ ferratum . 185
„ hydrojodicum . . 187
„ jodatum 187
„ muriaticum . . . 182
„ „ martiatum 185
„ oxydatum aceticum liquidum . . . 189
„ oxydatum carbonicum 191
„ „ nitricum . 194
„ „ oxalicum . 195
„ „ phosphoricum 196
„ „ succinicum . 197
„ „ sulphuricum 198
„ purum liquidum . 177
„ sulphuratum liquidum 198
Amygdalinum 201
Amylum jodatum 204
Anthrakokali simplex 205
„ sulphuratum . . 206
Antimonium diaphoreticum ablutum 106 u. 494
Antimonium diaphoreticum non ablutum 495
Aqua hydrosulphurata . . . 64
„ oxymuriatica 292
Arcanum duplicatum 498
Argentum nitricum crystallisatum 214
„ oxydatum aceticum . 212
„ „ nitricum . 214
„ „ sulphuricum 217
„ purum 206

Seite

Argilla pura 174
„ sulphurica 176
Asparaginum 218
Aurum muriaticum 222
„ „ natronatum . 224
„ musivum 657
„ oxydulatum subsulphurosum natronatum . 225
„ purum 220
„ sesquichloratum . . . 222
„ „ natronatum 221

B.

Baryta acetica 234
„ carbonica 235
„ caustica 231
„ chlorica 238
„ muriatica 228
„ nitrica 241
Baryum chloratum 228
„ oxydatum aceticum . . 234
„ „ carbonicum . 235
„ „ chloricum . 238
„ „ nitricum . 241
„ „ purum . . 231
Berberinum muriaticum . . . 242
Beryllia 244
Beryllium oxydatum 244
Bismuthum nitricum praecipitatum 246
„ oxydatum nitricum basicum . . . 246
„ oxydatum valerianicum 251
Bromum chloratum 252
Brucinum 254
Butyrum antimonii 664

C.

Cadmium oxydatum carbonicum 256
„ „ sulphuricum 258
„ sulphuratum . . . 259
Calcaria acetica 263
„ carbonica 264
„ muriatica 261
„ sulphurata 267
„ „ hydratica . 270
„ „ stibiata . 271

Seite

Calcaria sulphurica 266
Calcium chloratum 261
„ oxydatum aceticum . 263
„ „ carbonicum 264
„ „ sulphuricum 266
„ sulphuratum . . . 267
„ „ hydraticum 270
„ „ stibiatum . 271
Calomel 391
Calx antimonii cum sulphure Hoffm. 271
Caniraminum 253
Cantharidinum 275
Carbonium sulphuratum . . . 277
Cerium oxydatum 279
Chininum citricum 283
„ ferro-citricum . . . 284
„ muriaticum 285
„ purum 282
„ sulphuricum . . . 286
„ tannicum 289
„ valerianicum . . . 290
Chlorum aquosum 292
Chromium oxydatum 295
Cinnabaris 423
Cobaltum oxydatum nitricum . 297
„ „ phosphoricum aluminatum . 299
Coeruleum berolinense . . . 332
„ parisiense 332
Coffeïnum 300
Collodium 302
Colophonium succini 111
Cremor tartari 505
„ „ solubilis . . . 513
Crocus antimonii 687
„ martis adstringens . . 344
„ „ aperitivus . . . 336
„ metallorum 687
Cuprum ammoniacale 315
„ ammoniato-muriaticum liquidum 306
„ bichloratum 304
„ „ ammoniatum liquidum 306
„ bicyanatum 307
„ hydrocyanicum . . . 307

Seite

Cuprum muriaticum 304
„ oxydatum 308
„ „ aceticum . . 310
„ „ carbonicum basicum . . 311
„ „ nitricum . . 312
„ „ sulphuricum . 314
„ „ „ ammoniatum 315
„ oxydulatum 318
„ sulphurico-ammoniatum 315

D.

Digitalinum 321
Dulcamarinum 322

E.

Emplastrum album coctum . . 631
„ Cerussae 631
„ Diachylon simplex . 631
„ Lithargyri simplex . 631
Erbium 280
Ergotinum officinale 324

F.

Ferrum bromatum 325
„ chloratum 327
„ cyanatum et sesquicyanatum 332
„ hydrobromicum . . . 325
„ hydrocyanicum . . . 332
„ hydrojodicum . . . 334
„ jodatum 334
„ muriaticum oxydatum . 329
„ „ oxydulatum 327
„ oxydatum aceticum liquidum 345
„ oxydatum citricum . . 347
„ „ „ ammoniatum . 348
„ „ fuscum . . 336
„ „ hydraticum . 336
„ „ phosphoricum 350
„ „ rubrum . . 344
„ „ sulphuricum 351
„ „ valerianicum 352
„ oxydulato-oxydatum . 355

Seite

Ferrum oxydulato-oxydat. phosphoric. 366
„ oxydulatum carbonicum 359
„ „ „ saccharatum 359
„ „ lacticum . 361
„ „ nigrum . . 355
„ „ sulphuricum 369
„ sesquichloratum . . . 327
„ sulphuratum 372
Flores benzoës 24
„ salis ammoniaci martiales 185
„ „ „ simplices 182
„ zinci 738
Formylum chloratum 374
„ jodatum 378

G.

Globuli tartari martiati . . . 517
Gypsum purum 266

H.

Hepar antimonii 687
„ sulphuris calcareum . . 267
„ „ kalinum . . 532
Hydrargyrum ammoniato-muriaticum . . . 397
„ bibromatum . . . 388
„ bichloratum . . . 394
„ „ ammoniatum 397
„ bijodatum . . . 406
„ bromatum . . . 386
„ chloratum . . . 391
„ cyanatum . . . 402
„ hydrocyanicum . . 402
„ jodatum 402
„ muriaticum corrosivum 394
„ muriaticum mite . 391
„ oxydatum rubrum . 407
„ „ sulphuricum 410
„ oxydulatum aceticum 412
„ „ nitricum 414
„ „ „ ammoniatum . . 417
„ oxydulatum phosphoricum . . . 420

Seite

Hydrargyrum oxydulatum purum 411
„ purum 381
„ stibiato-sulphuratum 423
„ subsulphuricum . . 411
„ sulphuratum nigrum 421
„ „ rubrum 423

I.

Inulinum 426
Jodetum sulphuris 704
Jodum bromatum 428
„ chloratum 429

K.

Kali aceticum 461
„ bisulphuricum 500
„ borussicum purum . . . 440
„ carbonicum acidulum . . 473
„ „ depuratum . . 464
„ „ e tartaro . . 465
„ „ purissimum . 466
„ causticum fusum 456
„ „ liquidum . . . 456
„ „ siccum 456
„ chloricum 479
„ ferro-borussicum rubrum . 446
„ hydrobromicum 436
„ hydrocyanicum 440
„ hydrofluoricum 450
„ hydrojodicum 452
„ muriaticum oxygenatum . 479
„ nitricum depuratum . . 486
„ oxalicum neutrale . . . 490
„ silicico-hydrofluoricum . . 451
„ silicicum solubile . . . 491
„ stibicum 494
„ sulphuratum pro balneis . 532
„ „ purum . . . 532
„ sulpho-hydrocyanicum . . 449
„ tartaricum 505
Kalium 430
„ bromatum 436
„ cyanatum 440
„ „ ferratum rubrum 446
„ „ fusum 443
„ „ sulphuratum . 449
„ fluoratum 450

	Seite
Kalium fluoratum siliciatum	451
„ jodatum	452
„ oxydatum aceticum	461
„ „ bicarbonicum	473
„ „ carbonicum	464
„ „ chloricum	479
„ „ chromicum neutr.	485
„ „ hydraticum	456
„ „ nitricum depuratum	486
„ „ oxalicum neutrale	490
„ „ silicicum solubile	491
„ „ stibicum acidum	494
„ „ „ neutrale	495
„ „ sulphuricum	498
„ „ „ acidum	500
„ „ superchloricum	502
„ „ tartarico-boracicum	513
„ „ tartaricum acid.	505
„ „ „ ammoniatum	511
„ „ tartaricum boraxatum	513
„ „ tartaricum ferratum	517
„ „ tartaricum natronatum	523
„ „ tartaricum neutrale	507
„ „ tartaricum stibiatum	525
„ sulphuratum	532
Kermes minerale	684

L.

Lac sulphuris	704
Lacca e rad. Rubiae tinctorum	537
Lapis causticus	457
„ infernalis	214
Liquor ammonii acetici	189
„ „ caustici	177
„ „ sulphurati	198
„ anodynus mineralis Hoffmanni	152
„ ferri acetici	345
„ kali caustici	456

	Seite
Liquor natri caustici	574
„ „ pyro-phosphorici ferrati	600
„ pyro-aceticus	11
„ stibii muriatici	664
Lithargyrum	624
Lithium chloratum	539
„ muriaticum	539
„ oxydatum carbonicum	543
„ „ sulphuricum	546

M.

Magisterium bismuthi	246
„ ialapae	638
Magnesia citrica	550
„ usta	548
„ sulphurica	552
Magnesium oxydatum citricum	550
„ „ purum	548
„ „ sulphuricum	552
Manganum chloratum	555
„ muriaticum oxydulatum	555
„ oxydulatum carbonicum	558
„ „ lacticum	560
Massa depilatoria	270
Mercurius acetatus	412
„ cinereus Moscati	411
„ nitrosus	414
„ praecipitatus albus	397
„ „ ruber	407
„ solubilis Hahnemanni	417
„ sublimatus corrosivus	394
„ vivus depuratus	381
Morphinum aceticum	566
„ muriaticum	567
„ purum	561
„ sulphuricum	568

N.

Naphtha aceti	154
„ nitri	160
„ vitrioli	144
Natrium	568
„ chloratum depuratum	569
„ nitro-cyanatum ferratum	571
„ oxydatum aceticum	576
„ „ bicarbonicum	583

Seite
Natrium oxydatum carbonicum depuratum . 578
" " chloricum . . 585
" " formicicum . 588
" " liquidum . . 574
" " margarinicum et oleinicum 590
" " nitricum . . 593
" " phosphoricum 594
" " " ammoniatum 598
" " pyro-phosphoricum ferratum liquid. 600
" oxydatum subsulphurosum 602
" " sulphuricum . 606
" " " acidum . . 608
Natrum bisulphuricum . . . 608
" carbonicum acidulum . 583
" muriaticum depuratum 569
" nitro-borussicum . . 571
" phosphoricum crystall. 594
Nitrum depuratum 486
" flammans 194
" rhomboëdricum . . . 593
" tabulatum 489

O.

Oxyacanthinum 609

P.

Palladium chloratum 611
" muriaticum oxydulatum 611
Picrotoxinum 613
Piperinum 614
Platinum bichloratum 616
" muriaticum oxydatum 616
" nigrum 617
" oxydatum 620
Plumbum chloratum 622
" jodatum 623
" muriaticum 622
" oxydatum 624
" " aceticum basicum . . 627
" " margarinicum et oleinicum 631

Seite
Plumbum oxydatum tannicum . 635
" subaceticum liquidum 627
" superoxydatum bruneum 636

R.

Regulus antimonii 659
Resina ialapae 638
Rusma turcarum 270

S.

Sal amarus 552
" ammoniacus depuratus . . 182
" " secretus Glauberi 198
" cornu cervi volatilis . . 191
" essentialis tartari 128
" fusibilis urinae 598
" mirabilis Glauberi . . . 606
" polychrestus Glaseri . . . 498
" sedativus Hombergi . . . 27
" Seignette 523
" succini 109
" tartari 464
Salicinum 642
Santoninum 645
Sapo antimonialis 682
" medicatus 590
" stibiatus 682
Soda depurata 578
" phosphorata 594
Spiritus acetico-aethereus . . 157
" frumenti 173
" fumans Libavii . . . 650
" Mindereri 189
" muriatico-aethereus . 159
" nitri acidus 80
" nitrico-aethereus . . 162
" nitri dulcis 162
" salis acidus 40
" " dulcis 159
" sulphurico aethereus . 152
" " " martiatus 152
" sulphuris 119
" vini alkoholisatus . . 173
" " rectificatissimus . 173
" " rectificatus . . . 173
Stannum bichloratum 650

	Seite
Stannum bisulphuratum . . .	657
„ chloratum liquidum .	647
„ muriaticum liquidum .	647
„ oxydatum	652
„ oxydulatum	655
„ purum	654
Stibium chloratum liquidum . .	664
„ oxydatum	669
„ „ fuscum . .	687
„ persulphuratum	674
„ purum	659
„ sulphuratum aurantiacum	674
„ „ rubeum	684
Strontiana carbonica	699
„ caustica	696
„ muriatica	692
„ nitrica	700
Strontium chloratum	692
„ oxydatum carbonicum	699
„ „ nitricum .	700
„ „ purum . .	696
Strychninum nitricum . . .	703
„ purum	701
„ sulphuricum . .	703
Sulphur auratum antimonii . .	674
„ jodatum	704
„ praecipitatum	704

T.

Tanninum	122
Tartarus ammoniatus	511
„ boraxatus	513
„ „ francogallicus	515
„ depuratus	505
„ emeticus	525
„ ferratus	517
„ martiatus	517
„ natronatus	523
„ solubilis ammoniacalis	511
„ stibiatus	525
„ tartarisatus	507
„ vitriolatus	498

	Seite
Terbium	280
Terra foliata tartari	461
„ „ „ crystallisabilis	576
„ ponderosa salita . . .	228
Theobrominum	708
Tinctura ferri acetici aetherea Klaprothii . . .	347
„ nervina Bestuscheffii .	152
Turpethum minerale	411

U.

Uranium oxydatum	711
Ureum nitricum	720
Ureum purum	714

V.

Veratrinum	721
Vitriolum album	744
„ coeruleum	314
„ martis	369
„ zinci	744

Y.

Yttria	723
Yttrium oxydatum	723

Z.

Zincum chloratum	730
„ cyanatum	734
„ cyanatum ferratum . .	736
„ ferro-borussicum . .	736
„ „ hydrocyanicum .	736
„ hydrocyanicum purum .	734
„ muriaticum	730
„ oxydatum	738
„ „ aceticum . .	743
„ „ sulphuricum .	744
„ „ valerianicum .	748
„ purum	725
„ zooticum purum . .	734
Zirconia	750
Zirconium oxydatum	750

II.

Deutsches.

A.

	Seite
Aceton	9
Aether	144
„ phosphorhaltiger	154
„ reiner	144
„ weingeistiger	152
„ „ eisenhaltiger	152
Aetherschwefelsäure	148
Aethyloxyd	147
„ essigsaures	154
„ salpetrigsaures	160
„ saures schwefelsaures	148
Aetzstein	457
Alaunerde, reine	174
„ schwefelsaure	176
Aldehyd	164
Alkargen	169
Alkarsin	166
Alkohol, reiner oder wasserfreier	170
Althäin	218
Aluminiumoxyd	174
Ameisensäure	35
Ammoniak, ätzendes	177
„ anderthalbkohlensaures	191
„ aspartsaures	219
„ bernsteinsaures	197
„ essigsaures, flüssiges	189
„ kleesaures	195
„ molybdänsaures	76
„ oxalsaures	195
„ phosphorsaures	196
„ salpetersaures	194
„ schwefelsaures	198
Ammoniakliquor	177
Ammonium-Kupferchlorid, flüssiges	306
Amygdalin	201
Amylalkohol	138
Amyloxydhydrat	138
Amylsäure	134
Ananas-Essenz	31
Antimon, reines	659
Antimonchlorid, flüssiges	664
Antimonoxyd	669
„ salzsaures	664
Antimonpersulphid	674
Antimonsäure	106
Apparat, Marsh'scher	47
Arseniksäure	22
Arsensäure	22
Asparagin	218
Asparamid	218

B.

	Seite
Baldriansäure	134
Baryt, ätzender	231
„ chlorsaurer	238
„ essigsaurer	234
„ kohlensaurer	235
„ salpetersaurer	241
„ salzsaurer	228
Barymoxyd	231
Benzoëblumen	24
Benzoësäure	24
Berberin, salzsaures	242
Berberisgelb	242
Berlinerblau, lösliches	333
„ reines	332
Bernsteinsäure	109
Bernsteinsalz	109
Beryllerde	244
Berylliumoxyd	244
Bitter, Welter's	31
Bittersäure	31

	Seite
Bittersalz	552
Bittersüssstoff	322
Blasensteinsäure	133
Blau, Thénard's	299
Blausäure	51
Bleiessig	627
Bleiglätte	624
Bleiglättepflaster	631
Bleijodid	623
Bleioxyd, basisch-essigsaures, flüssiges	627
„ gelbes	624
„ gerbesaures	635
„ margarinsaures und ölsaures	631
„ salzsaures	622
Bleisuperoxyd, braunes	636
Bleiweisspflaster	631
Boraxsäure	27
Boraxweinstein	513
„ französischer	515
Borsäure	27
Borsäure-Weinstein	515
Brechweinstein	525
Brenzgallussäure	40
Brenzmekonsäure	75
Bromchlorid	252
Bromeisen, einfaches	325
Bromjod	428
Bromkalium	436
Brucin	254
Butteräther	31
Buttersäure	29

C.

Cadmiumgelb	259
Cadmiumoxyd, kohlensaures	256
„ schwefelsaures	258
Caffeïn	300
Calciumsulphhydrat	270
Calomel	391
Caniramin	254
CanthMaridencampher	275
Cantharidin	275
Catechin	124
Catechugerbsäure	125
Catechusäure	124

	Seite
Ceriumoxyd	279
Chinin, baldriansaures	290
„ citronensaures	283
„ gerbesaures	289
„ reines	282
„ salzsaures	285
„ schwefelsaures	286
Chloräther	157
„ weingeistiger	159
Chloràtheral	158
Chlorammonium	182
Chlorbaryum	228
Chlorblei	622
Chlorbrom	252
Chlorcalcium	261
Chlorgold, anderthalb	222
Chlorjod	429
Chlorkalk	374
Chlorlithium	539
Chlornatrium, gereinigtes	569
Chloroform	374
Chlorsäure, oxydirte	120
Chlorstrontium	692
Chlorwasser	292
Chromoxyd	295
Chromsäure	33
Cinnober	423
Collodion	302
Columbsäure	126
Cyaneisenkalium, rothes	446
Cyaneisenzink	736
Cyankalium	440
„ geschmolzenes	443
Cyanquecksilber	402
Cyanwasserstoffsäure	51
Cyanzink	734

D.

Dahlin	426
Didym	280
Digitalin	321
Dulcamarin	322

E.

Eisen, blausaures	332
Eisenblau, künstliches	366
Eisenbromür	325

Seite
Eisenchlorid 329
„ -Chlorammonium . 185
Eisenchlorür 327
Eisencyanür-Cyanid 332
Eisenhammerschlag 358
Eisenjodür 334
Eisenkugeln 517
Eisenmohr 355
Eisenoxyd, baldriansaures . . 352
„ braunes 336
„ citronensaures . . . 347
„ essigsaures, flüssiges 345
„ phosphorsaures . . 350
„ rothes 344
„ salzsaures 329
„ schwefelsaures . . 351
„ -Ammoniak, citronensaures . . . 348
„ -Chinin, citronensaures 284
Eisenoxydhydrat 336
Eisenoxyd-Natron, pyrophosphorsaures 600
Eisenoxydul, kohlensaures . . 359
„ „ zuckerhaltiges . . . 359
„ milchsaures . . 361
„ salzsaures . . . 327
„ schwarzes . . . 355
„ schwefelsaures . 369
Eisenoxyduloxyd 355
„ phosphorsaures blaues 366
Eisensalmiak 185
Eisenvitriol 369
Eisenwasserstoffgas 200
Eisenweinstein 517
Eisessig 19
Erbium 280
Ergotin, officinelles 324
Essig 17
Essigäther 154
Essiggeist 9
Essignaphtha 154
Essigsäure, concentrirte . . . 12
Essigsäurehydrat 19

Seite
F.
Fluorkalium 450
Fluorwasserstoffsäure 60
Flussspathsäure 60
Formylchlorid 374
Formyljodid 378
G.
Galitzenstein, weisser . . . 744
Gallussäure 38
Geist, Libav's rauchender . . 650
„ Minderer's 189
Gerbesäure 122
Gerbestoff 122
Glaubersalz 606
Gold, reines 220
Goldchlorid 222
Goldoxydul-Natron, unterschwefligsaures 225
Goldschwefel 674
Grünspan, gereinigter . . . 310
Gyps, reiner 266
H.
Harnsäure 133
Harnstoff, reiner 714
„ salpetersaurer . . . 720
Helenin 426
Hippursäure 27
Hirschhornsalz 191
Höllenstein 214
Hornblei 622
Hydrochlorsäure 40
Hydrojodsäure 62
Hydrothionsäure 64
J.
Jalapenharz 638
Japonsäure 125
Inulin 426
Jodammonium 187
Jodblei 623
Jodbromid 428
Jodchlorid 429
Jodeisen 334
Jodkalium 452
Jodoform 378
Jodquecksilber, grünes . . . 404
„ rothes . . . 406

	Seite
Jodschwefel	704
Jodstärkmehl	204
Jodwasserstoffsäure	62

K.

Kakodyloxyd	166
Kakodylsäure	169
Kali, ätzendes	456
„ antimonsaures, körniges	495
„ „ neutrales	495
„ „ saures	494
„ blausaures, reines	440
„ chlorsaures	479
„ chromsaures, neutrales	485
„ doppeltkohlensaures	473
„ essigsaures	461
„ flusssaures	450
„ hydrobromsaures	436
„ hydrojodsaures	452
„ kieselflusssaures	451
„ kieselsaures, auflösliches	491
„ kleesaures, neutrales	490
„ kohlensaures, chemischreines	466
„ „ gereinigtes	464
„ „ reines	465
„ oxydirtsalzsaures	479
„ salpetersaures, gereinigtes	486
„ schwefelsaures	498
„ „ doppeltes	500
„ „ saures	500
„ überchlorsaures	502
„ weinsteinsaures, antimonoxydhaltiges	525
„ weinsteinsaures, einfaches	507
„ „ Eisenoxydul-oxyd-	517
„ „ neutrales	507
„ „ saures	505
Kalihydrat	457
Kalischwefelleber	532
Kalium	430
Kaliumeisencyanid	446
Kalk, essigsaurer	263
„ kohlensaurer	264
„ salzsaurer	261
„ schwefelsaurer	266
Kalkschwefelleber	267

	Seite
Kalkspiessglanzleber	271
Kieselfluorkalium	451
Kieselfluorwasserstoffsäure	103
Kieselflusssäure	103
Kleesäure	87
Kobaltblau	299
Kobaltoxyd, salpetersaures	297
Kobaltultramarin	299
Königswasser	78
Kohlenstickstoffsäure	31
Komensäure	75
Krapplack	537
Kupferchlorid	304
Kupfercyanid	307
Kupferoxyd	308
„ blausaures	307
„ essigsaures, neutrales	310
„ kohlensaures, basisches	311
„ salpetersaures	312
„ salzsaures	304
„ schwefelsaures	314
„ Ammoniak, schwefelsaures	315
Kupferoxydul	318

L.

Lactid	73
Lanthan	280
Liquor, Hoffmann's	152
Lithion, kohlensaures	543
„ salzsaures	539
„ schwefelsaures	546

M.

Magnesia, gebrannte	548
„ citronensaure	550
„ schwefelsaure	552
Magnesiumoxyd	548
Manganchlorür	555
Manganoxydul, kohlensaures	558
„ milchsaures	560
„ salzsaures	555
Massicot	624
Meconsäure	74
Mesitalkohol	9
Mesityloxyd	11
Mesityloxydhydrat	9
Milchsäure	67

	Seite
Mineralkermes	684
Mohr, antimonialischer . . .	423
„ mineralischer	421
Molybdänoxyd, blaues . . .	78
Molybdänsäure	76
Morphin, essigsaures	566
„ reines	561
„ salzsaures	567
„ schwefelsaures . .	568
Morphium, reines	561
Musivgold	657

N.

Natrium	568
Natriumgoldchlorid	224
Natron, ameisensaures	588
„ chlorsaures	585
„ doppeltkohlensaures . .	583
„ doppeltschwefelsaures .	608
„ essigsaures	576
„ kohlensaures, gereinigtes	578
„ margarinsaures u. ölsaures	590
„ phosphorsaures, basisches	594
„ pyrophosphorsaures . .	597
„ salpetersaures	593
„ salzsaures, gereinigtes .	569
„ schwefelsaures	606
„ „ saures .	608
„ unterschwefligsaures . .	602
„ weinsteinsaures Kali- .	523
„ Ammoniak, phosphorsaures	598
„ Lauge, ätzende	574
„ Weinstein	523
Nerventinctur, Bestuscheff's . .	152
Niobsäure	126
Nitroprussidnatrium	571

O.

Opiumsäure	74
Oxyacanthin	609

P.

Palladiumchlorür	611
Palladiumoxydul, salzsaures .	611
Paracyan	404
Pariserblau, reines	332
Pelopsäure	126
Phosphor, rother	101
Phosphorsäure, flüssige . . .	93
„ geschmolzene .	92
„ wasserfreie . .	101
Pikrinsalpetersäure	31
Pikrotoxin	613
Piperin	614
Platinchlorid	616
Platinmohr	617
Platinoxyd	620
„ salzsaures	616
Platinschwarz	617

Q.

Quecksilber, gereinigtes	381
„ Hahnemann's auflösliches	417
„ salzsaures, mildes .	391
Quecksilberbromid	388
Quecksilberbromür	386
Quecksilberchlorid	394
Quecksilberchloridamid	397
Quecksilberchlorür	391
Quecksilbercyanid	402
Quecksilberjodid	406
Quecksilberjodür	404
Quecksilberoxyd	407
„ schwefelsaures, basisches .	411
„ schwefelsaures, neutrales .	410
Quecksilberoxydul, essigsaures .	412
„ phosphorsaures	420
„ reines	411
„ salpetersaures .	414
Quecksilberoxydulammoniak, salpetersaures	417
Quecksilberpräcipitat, rother . .	407
„ weisser .	397
Quecksilbersublimat, ätzender .	394

R.

Rubinsäure	125

S.

Salicin	642
Salmiak, gereinigter	182
Salmiakblumen, einfache . .	182
„ eisenhaltige .	185

	Seite
Salmiakgeist	177
Salpeter, gereinigter	486
„ knallender	194
„ rhomboëdrischer	593
Salpeteräther	160
„ weingeistiger	162
Salpeterätherweingeist	162
Salpetergeist, saurer	80
„ versüsster	162
Salpeternaphtha	160
Salpetersäure	80
Salzäther, leichter	153
„ schwerer	157
Salzätherweingeist	159
Salzgeist, saurer	40
„ versüsster	159
Salzsäure	40
Santonin	645
Sauerkleesäure	87
Scheidewasser	80
Schiessbaumwolle	302
Schwefel, niedergeschlagener	704
Schwefeläther	144
Schwefelätherweingeist	152
„ eisenhaltiger	152
Schwefelalkohol	277
Schwefelammonium, flüssiges	198
Schwefelantimon, orangefarbiges	674
„ rothbraunes	684
„ -Schwefelcalcium	271
Schwefelcadmium	259
Schwefelcalcium	267
Schwefelcyankalium	449
Schwefeleisen	372
Schwefelgeist	119
Schwefelkalium	532
Schwefelkalk	267
Schwefelkohlenstoff	277
Schwefelmilch	704
Schwefelquecksilber, rothes	423
„ schwarzes	421
Schwefelsäure, reine rectificirte	114
„ verdünnte	118
Schwefelwasserstoffammoniak	198
Schwefelwasserstoffwasser	64
Schwefelweinsäure	148

	Seite
Schwefelzinn, doppeltes	657
Schweflige Säure	119
Seife, medicinische	590
Seignettesalz	523
Silber, reines	206
Silberoxyd, essigsaures	212
„ salpetersaures	214
„ schwefelsaures	217
Soda, gereinigte	578
Spiessglanzbutter	664
Spiessglanzkönig	659
Spiessglanzleber	687
Spiessglanzoxyd	669
Spiessglanzsäure	106
Spiessglanzsafran	687
Spiessglanzseife	682
Stahlkugeln	517
Strontian, ätzender	696
„ kohlensaurer	699
„ salpetersaurer	700
„ salzsaurer	692
Strontiumoxyd	696
Strychnin, reines	701
„ salpetersaures	703
„ schwefelsaures	703
Sulphuraurat	674

T.

Tanningensäure	124
Tantalsäure	126
Terbium	280
Theeïn	300
Theobromin	708
Thonerde, reine	174
„ schwefelsaure	176
Titansäure	131
Tungsteinsäure	142
Turpeth, mineralischer	411

U.

Ueberchlorsäure	120
Uranoxyd	711

V.

Valeriansäure	134
Veratrin	721
Vitriol, blauer	314

	Seite
Vitriol, weisser	744
Vitriolnaphtha	144

W.

	Seite
Wasserglas	491
Weinöl	149
Weinstein, ammoniakhaltiger	511
" auflöslicher	511
" gereinigter	505
" tartarisirter	507
" vitriolisirter	498
Weinsteinrahm	505
Weinsteinsäure	128
Weinsteinsalz	464
Wismuthoxyd, baldriansaures	251
" salpetersaures, basisches	246
Wismuthweiss	246
Wolframoxyd, blaues	144
Wolframsäure	142

Y.

	Seite
Yttererde	723
Yttriumoxyd	723

Z.

	Seite
Zink, reines	725
Zinkblumen	738
Zinkchlorid	730
Zinkoxyd	738
" baldriansaures	748
" blausaures	734
" eisenblausaures	736
" essigsaures	743
" salzsaures	730
" schwefelsaures	744
Zinkvitriol	744
Zinn, reines	654
Zinnchlorid	650
Zinnchlorür, flüssiges	647
Zinnober	423
Zinnoxyd	652
Zinnoxydul	655
" salzsaures	647
Zirkonerde	750
Zirkoniumoxyd	750
Zuckersäure	91

München,
Druck von Carl Robert Schurich.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Wittstein, Georg Christoph,

Anleitung zur Darstellung und Prüfung chemischer und pharmaceutischer Prä
parate ein auf eigene Erfahrungen gegründetes, insbesondere den Apothekern
gewidmetes praktisches Hülfsbuch

München 1857

M.med. 1101 hb
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10289212-7